ALLGEMEINE CHEMIE DER KOLLOIDE

VON DR. ARTHUR MÜLLER

HANDBUCH
DER ANGEWANDTEN PHYSIKALISCHEN CHEMIE
HERAUSGEGEBEN VON PROF. G. BREDIG
BAND VIII


22500462059

HANDBUCH
DER
ANGEWANDTEN PHYSIKALISCHEN CHEMIE

IN EINZELDARSTELLUNGEN

UNTER MITWIRKUNG VON

Prof. Dr. R. ABEGG-Breslau, Prof. Dr. E. BAUR-Braunschweig, Dr. W. BÖTTGER-Leipzig, Prof. Dr. G. BRUNI-Padua, Dr. H. BRUNSWIG-Neu-Babelsberg, Prof. Dr. E. COHEN-Utrecht, Prof. Dr. C. DOELTER-Wien, Prof. Dr. F. DOLEZALEK-Charlottenburg, Dr. ALEX. FINDLAY-Birmingham, Prof. Dr. F. FOERSTER-Dresden, Prof. Dr. H. GOLDSCHMIDT-Kristiania, Prof. Dr. F. HABER-Karlsruhe, Dr. M. HERSCHKOWITSCH-Jena, Prof. Dr. L. HOLBORN-Charlottenburg, Regierungsrat A. v. IHERING-Berlin, Dr. K. KNÜPFFER-Schlüsselburg, Dr. TH. KOERNER in Sumatra und Dr. A. MÜLLER-Fürstenwalde, Prof. Dr. J. P. KUENEN-Leiden, Dr. W. LENZ-Berlin, Prof. Dr. C. und Dr. FR. LINDE-München, Prof. Dr. R. LORENZ-Zürich, Prof. Dr. W. MEYERHOFFER †-Berlin, Prof. Dr. V. ROTHMUND-Prag, Prof. Dr. K. SCHAUM-Marburg

HERAUSGEGEBEN

VON

DR. GEORG BREDIG

A. O. PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT HEIDELBERG

BAND VIII:

ALLGEMEINE CHEMIE DER KOLLOIDE

VON

Dr. ARTHUR MÜLLER



LEIPZIG
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH
1907

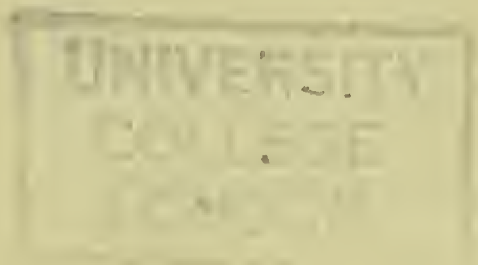
ALLGEMEINE CHEMIE DER KOLLOIDE

VON

DR. ARTHUR MÜLLER

MIT 22 ABBILDUNGEN IM TEXT





LEIPZIG
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH
1907

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

HERRN
PROFESSOR J. M. VAN BEMMELEN

DEM ALTMEISTER DER KOLLOIDFORSCHUNG

HOCHACHTUNGSVOLL GEWIDMET

VOM VERFASSER

Vorwort.

Der Titel der vorliegenden Arbeit verspricht vielleicht mehr, als ihr Inhalt zu bieten vermag; denn es erscheint heute eigentlich kaum angemessen, von einer „allgemeinen Chemie der Kolloide“ zu sprechen, da die Sonderzweige physikalischer und chemischer Forschung, welche sich mit dem Studium der Kolloidgebilde beschäftigen, kaum in einer Richtung zu einem Abschluß geführt haben, und da eben gegenwärtig die theoretischen Vorstellungen über die Natur der Kolloide verschiedenartiger sind als jemals vorher.

Die Tatsache jedoch, daß die Literatur über dieses Gebiet besonders in den letzten Jahren ungemein stark angewachsen ist, und daß die Kolloidforschung neuerdings ein ungemein vielseitiges theoretisches und auch praktisches Interesse gewinnt,[1] veranlaßte mich zu dem Versuche, unsere wichtigsten Kenntnisse über den Kolloidzustand, seine besonderen Eigenschaften und seine Theorie übersichtlich zusammenzufassen.

Unmittelbaren Anlaß gab hierzu zunächst eine Anregung des Herrn Dr. Theodor Körner, damals in Freiberg (Sachsen), der die Bearbeitung des Bandes: „Die Kolloide und ihre Bedeutung“ für dieses Handbuch übernommen hatte und mir den Vorschlag machte, hierfür den theoretischen Teil dieses Gebietes zu behandeln, während er selbst die Ausarbeitung des praktischen Teiles übernehmen wollte.

Da jedoch der Genannte zurzeit, als meine Arbeit beinahe vollendet vorlag, durch eine unerwartet rasche Änderung seiner Berufsstellung, die ihn nach Hinterindien führte, wohl vorläufig an der Bearbeitung des praktischen Teiles verhindert wurde, habe ich, besonders auch mit Rücksicht darauf, daß sich die praktische Bedeutung der Wissenschaft von den Kolloiden gegenwärtig noch gar nicht übersehen läßt, den theoretischen Teil abgeschlossen und lege ihn hiermit den Fachgenossen vor.

Für die Darstellung eines Gebietes, dessen Erforschung nach den meisten Richtungen hin noch im vollen Flusse ist und über dessen Beurteilung, wie bereits bemerkt, vielfach die divergierendsten Ansichten bestehen, konnte, um ein annähernd umfassendes Bild unseres Wissens zu geben, im allgemeinen nur der Vorgang einer völlig objektiven Zusammenfassung der einzelnen Forschungsergebnisse in Frage kommen. Insbesondere mußten z. B. die verschiedenen, gegenwärtig vertretenen Theorien des Kolloidzustandes, da hierüber eine endgültige Entscheidung tatsächlich noch aussteht, nebeneinander in einer Form gebracht werden, die eine allgemeine Prüfung jeder dieser Vorstellungen ermöglicht.

[1] Neuerdings unternimmt es die seit Juli 1906 erscheinende „Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide“ (zuerst von R. Ditmar, jetzt von Wolfgang Ostwald herausgegeben), das Material über dieses Gebiet zu sammeln.

Immerhin konnte jedoch darauf verzichtet werden, solche Arbeiten zu berücksichtigen, die für das zu bietende Gesamtbild unerheblich schienen. In dieser Auswahl und in mancher kritischen Bemerkung kam wohl auch die subjektive Beurteilung des Gebietes zur Geltung.

Daher mag es wohl möglich sein, daß von mancher Seite eine oder die andere Arbeit, die erheblicheres Interesse zu bieten scheint, vermißt wird. Denn ich habe keineswegs beabsichtigt alles einzubegreifen, was über Kolloide veröffentlicht wurde, sondern nur zu zeigen, in welchen Richtungen sich die Arbeit überhaupt bewegt hat und welches Gesamtbild diese Summe von Forschertätigkeit uns heute über das Gebiet der Kolloide in theoretischer Hinsicht etwa zu bieten vermag. So soll denn auch, was ich ausdrücklich hervorheben möchte, der erste, die Herstellung kolloidaler Lösungen betreffende Hauptabschnitt meiner Arbeit nicht etwa alle Methoden umfassen, welche jemals zu diesem Zwecke in Vorschlag gebracht wurden, sondern lediglich die wichtigsten und kennzeichnendsten Verfahren enthalten, welche gewisse Schlüsse auf die später erörterten Eigenschaften dieser Gebilde zu ziehen gestatten. Dies kommt schon in der knappen, mehr übersichtlichen Form des bezeichneten Abschnittes zum Ausdruck.

Meine Arbeit war gegen Mitte des Jahres 1906 im Manuskript abgeschlossen; soweit es möglich war, habe ich jedoch während des Druckes die seit diesem Zeitpunkt bis etwa Juli dieses Jahres erschienenen einschlägigen Arbeiten, sofern deren Inhalt wesentliche Ergebnisse gefördert hat, berücksichtigt. Insbesondere wurde die Darstellung, da aus den oben bezeichneten Gründen die ausführliche Bearbeitung eines besonderen praktischen Teiles vorderhand unterblieben ist, durch einige Hinweise auf die Bedeutung der Kolloidforschung für gewisse praktische Fragen (Färbetheorie, Abwässerreinigung usw.) ergänzt.

Die gebrauchten Abkürzungen entsprechen den allgemein üblichen und sind hinsichtlich weniger bekannten Zeitschriften und anderen Quellenmaterials so ausführlich, daß von einer näheren Erklärung wohl abgesehen werden kann.

Schließlich habe ich zu bemerken, daß Herr Dr. Theodor Körner das Kapitel „Die Quellungserscheinungen“ (p. 98—111), welches in sein engeres Arbeitsgebiet fällt, zu meiner Arbeit beigetragen hat.

Nicht zuletzt gedenke ich mit aufrichtigem Danke der Förderung, welche Herr Prof. Dr. G. Bredig meiner Arbeit durch mannigfache Anregung sowie durch Überlassung von Originalliteratur angedeihen ließ. Diese Förderung, sowie auch die Unterstützung seitens engerer Fachgenossen durch Zuwendung von einschlägigen Sonderabdrücken war mir umso wertvoller, als mir an dem Orte meiner gegenwärtigen Tätigkeit keine öffentliche Bibliothek zur Verfügung steht.

Mit dem Wunsche, meine Arbeit möge dazu beitragen, das Studium des überaus wichtigen und interessanten Sondergebietes der Kolloide zu erleichtern und zu fördern, übergebe ich sie der Öffentlichkeit, nicht ohne an die engeren Fachgenossen die Bitte zu richten, mich durch Mitteilung wünschenswert scheinender Ergänzungen zu unterstützen.

Fürstenwalde an der Spree, im September 1907.

Arthur Müller.

Inhaltsübersicht.

Unter kolloidalen Lösungen versteht man im allgemeinen flüssige Gebilde, welche makroskopisch homogen erscheinen, durch bestimmte physikalische Vorgänge oder Eigenschaften jedoch Anzeichen einer Inhomogenität erkennen lassen. Es zählen hierher die Lösungen hochmolekularer Verbindungen (vor allem jene der Eiweißkörper); ferner anorganische Stoffe, welche durch bestimmte Vorgänge in einem flüssigen Medium, in dem sie sonst unlöslich sind, so fein verteilt zur Ausscheidung gelangen, daß das entstehende Gebilde ein homogenes Aussehen erlangt (z. B. die sogen. kolloidalen Metallösungen).

Unter Kolloiden im weiteren Sinne versteht man ferner gewisse feste oder halbfeste Mischungen von Flüssigkeiten mit festen Stoffen, also jene Gebilde, welche durch Ausfällung des scheinbar gelösten Stoffes aus kolloidalen Lösungen entsteben (z. B. das aus Albuminlösung durch Zusatz einer Säure ausfallende Coagulum); ferner gewisse organbildende, meist quellbare Gebilde (Zellulose, Glutin, Elastin usw.); endlich starre Medien, die eine feste Substanz in feiner Verteilung enthalten (z. B. das Goldrubinglas).

Es war Th. Graham,[1] der bei seinen Untersuchungen über die Diffusion von Lösungen zuerst auf charakteristische Unterschiede zwischen bestimmten Gruppen von Lösungen hinwies. Er fand nämlich, daß Lösungen von Leim, Eiweiß und dergl. nicht fähig sind, durch eine tierische Membran in reines Wasser zu diffundieren und beobachtete weiterhin, daß eine Lösung von Kieselsäure, welche er dargestellt hatte, dasselbe Verhalten zeigte. Lösungen von Salzen diffundieren hingegen bekanntlich sehr rasch durch eine tierische Membran und Graham erschien diese Verschiedenheit bei der Diffusion so auffällig, daß er hiernach zwei Klassen von Stoffen unterschied: Die leicht diffundierenden, den kristallisierenden Salzen analogen bezeichnete er als Kristalloide, die nicht diffundierenden nach der in diese Gruppe zählenden Lösung des Leims als Kolloide.

Seine Beobachtungen gingen aber noch weiter; er fand, daß eine Lösung von Kieselsäure bei Zusatz von Säure eine ähnliche Ausflockung zeigte, wie eine Eiweißlösung. Zur Charakterisierung dieser verschiedenen Zustände des Kolloids bezeichnete er die Lösung als Sol, den durch Fällung entstandenen Körper als Gel. Im weiteren Verlauf seiner Forschungen[2] fand er dann, daß nicht nur Wasser befähigt sei, derartige Lösungen zu bilden, sondern daß auch Alkohol, Benzol, sogar Schwefelsäure die Rolle des flüssigen Mediums übernehmen können. Um diesem Umstande Ausdruck zu geben, bezeichnete er die Gebilde je nach der enthaltenen Flüssigkeit als Hydrosole, Alkogele usw.

Seitdem Graham seine für dieses Gebiet grundlegenden Untersuchungen veröffentlicht hat, haben sich zahlreiche Forscher damit beschäftigt, kolloidale Lösungen, speziell solche anorganischer Verbindungen herzustellen und lange ehe man begann, über das Wesen dieser Gebilde Aufschluß zu erlangen, war man in der Lage, eine Reihe unlöslicher Stoffe in „pseudogelöstem" Zustande zu erhalten.

Da die Methoden der Herstellung vielfach interessante Anhaltspunkte zur Beurteilung der kolloidalen Lösungen bieten, sollen zunächst die wichtigsten bisher bekannten anorganischen Kolloide, nach der Art der Bereitung angeordnet, genannt werden.

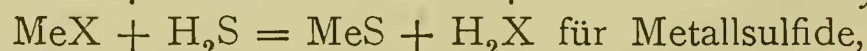
[1] Ann. **121.** 1—77. 1862. — [2] Ann. de Chim. et de Phys. (4) **3.** 127. 1864.

Darstellungsmethoden anorganischer Kolloide.[1]

1. Durch chemische Reaktionen in Lösungen.

Die einfachsten Vorgänge zur Abscheidung kolloidaler Substanzen beruhen auf chemischen Wechselzersetzungen, die sich nach folgenden von E. JORDIS[2] angedeuteten schematischen Gleichungen:


$MeX + NaOH = MeOH + NaX$ für Metallhydroxyde,


$MeX + H_2S = MeS + H_2X$ für Metallsulfide,


$NaR + HX = HR + NaX$ für Säuren,

vollziehen. Es entsteht also im allgemeinen ein Gemenge von Kolloid (MeOH, MeS, HR) und Kristalloid (NaX, H_2X), so daß eine Entfernung des letzteren zum Zwecke der Reindarstellung des Kolloids erforderlich wird. Dieselbe läßt sich durch verschiedene Mittel erzielen.

Es sei hier übrigens auf die neueren, insbesondere von E. JORDIS vertretenen Anschauungen hingewiesen, denen zufolge kolloidale Sole sich überhaupt nicht völlig frei von fremden Bestandteilen herstellen lassen, sondern gerade geringen Mengen von Elektrolyten und anderen Fremdstoffen ihre Existenz und Stabilität verdanken. Bei weitgehender Entfernung der enthaltenen Fremdstoffe werden tatsächlich anorganische Sole vielfach instabiler und flocken hierdurch unter Umständen sogar aus. Diesen Ansichten gemäß sollen die Herstellungsmethoden für anorganische Sole gar nicht darauf hinzielen, tatsächlich „reine Sole“ zu gewinnen, vielmehr lediglich darauf möglichst „gereinigte, stabile Sole“ zu erzielen, denen die Hauptmenge der Fremdstoffe, nicht aber die geringe für ihre Existenz nötige letzte Menge derselben entzogen wurde.

a) Chemische Reaktionen, welche elektrolytfreies Kolloid ergeben.

Der einfachste Fall ist es, durch entsprechende Wahl des chemischen Vorganges den in kolloidaler Form entstehenden Stoff ohne weiteres als reines Hydrosol zu erhalten. Dieses Verfahren, das naturgemäß nur in verhältnismäßig wenigen Fällen zum Ziele führt, wurde bei der Gewinnung folgende Hydrosole verwendet:

Kieselsäure (durch Verseifung von Kieselsäuremethylester, E. GRIMAUX;[3] durch Zersetzung von SiS_2 mit Wasser, FRÉMY[4]).

Ferrihydroxyd (durch Verseifung von Ferriäthylat, E. GRIMAUX[5]).

Schwefelarsen und Schwefelantimon (durch Fällung elektrolytfreier Lösungen von As_2O_3, resp. Sb_2O_3 mit H_2S, H. SCHULZE[6]).

---

[1] Vergl. hierüber A. LOTTERMOSER, Über anorganische Kolloide. Stuttgart. 1901. — [2] Sitzungsber. d. phys.-med. Soc. Erlangen. **36**. 49. 1904. — [3] C. rend. **98**. 1434—1437. 1884. — [4] Ann. Chim. phys. (3) **38**. 314. — [5] C. rend. **98**. 105—107. 1884. — [6] J. pr. Chem. (2) **25**. 431—452. 1882; **27**. 320—322. 1883.

Zinksulfid, Indiumsulfid (durch Einleiten von H_2S in Wasser, in dem die gewaschenen Hydroxyde suspendiert sind, C. WINSSINGER [1]).
Selen (aus $SO_2 + SeO_2$, H. SCHULZE [2]).
Tellurdisulfid, Tellurtrisulfid, Selendisulfid, A. GUTBIER [3]).
Baryumsulfat, Baryumphospat und andere gelatinöse Erdalkaliverbindungen (aus methylalkoholischer Baryumoxydlösung mit den entsprechenden Säuren, C. NEUBERG und E. NEIMANN [4]).

b) Durch Auswaschen der Elektrolyte aus dem Niederschlage.

In vielen Fällen genügt ein längeres Auswaschen des kolloidalen Niederschlages auf dem Filter, um die Kristalloide zu entfernen. Es ist eine wohlbekannte Tatsache, daß gewisse Niederschläge, nachdem sie rein gewaschen sind, durch die Poren des Filters gehen, indem sie kolloidal werden. Die Vorschrift des Analytikers, diese Niederschläge mit elektrolythaltigem Wasser zu waschen, bezwecken es, diese Entstehung von Hydrosol zu verhindern. Es sei hier bemerkt, daß manche analytische Lehrbücher diese Erscheinung irrtümlich einer Wiederauflösung durch Oxydation zuschreiben.

Zur Reingewinnung von Hydrosolen wurde dieses Verfahren in folgenden Fällen benützt:

Kieselsäure (H. KÜHN [5]),
Ferrosulfid (L. T. WRIGHT [6]),
Kupfersulfid (W. SPRING und G. DE BOECK [7]),
Quecksilbersulfid, Zinksulfid (C. WINSSINGER [8]),
Wolfram (H. SCHULZE [9]),
Silber (E. A. SCHNEIDER [10]),
Molybdänhydroxyd (W. MUTHMANN [11]),
Manganhydroxyd (W. SPRING und G. DE BOECK [12]),

c) Durch Dialyse.

Wie oben gezeigt wurde, diffundieren Salze durch eine Membran, Kolloide jedoch nicht oder nur sehr viel langsamer. Bei der Osmose eines Gemenges von Kolloid und Kristalloid mittels einer tierischen Membran gegen reines Wasser diffundiert das Kristalloid; falls das Wasser genügend oft ausgewechselt wird, ist bei längerer Dauer des Vorganges die Trennung so vollständig, daß das reine Kolloid im Dialysator zurückbleibt.

Nach dieser Methode wurden folgende Hydrosole in reinem Zustande gewonnen:

Kieselsäure, Ferrihydroxyd, Chromhydroxyd, Titanhydroxyd, Zinnsäure, Wolframsäure, Molybdänsäure, Ferrocyankupfer, Berlinerblau (T. GRAHAM [13]).

Wolframsulfid, Molybdänsulfid, Platinsulfid, Goldsulfid, Palladiumsulfid, Silbersulfid, Thalliumsulfid, Bleisulfid, Eisensulfid, Nickelsulfid, Kobaltsulfid, Wismutsulfid (C. WINSSINGER [14]).

Auroaurisulfid, Aurosulfid (E. A. SCHNEIDER [15]).

---

[1] Bull. Soc. chim. Paris. **49.** 452—457. 1888. — [2] J. pr. Chem. (2) **32.** 390—407. 1885. — [3] Z. anorg. Ch. **32.** 106—107, 292—294. 1902. — [4] Biochem. Zeitschr. **1.** 166—176. 1906. — [5] J. pr. Chem. (1) **59.** 1—6. 1853. — [6] Journ. Chem. Soc. **43.** 156. 1883. — [7] Bull. Soc. chim. Paris. (2) **48.** 165—170. 1887. — [8] Bull. Soc. chim. Paris. (2) **49.** 452—457. 1888. — [9] J. pr. Chem. (2) **32.** 390—407. 1885. — [10] Ber. **25.** 1281—1284. 1892. — [11] Ber. **20.** 983—990. 1887. — [12] Bull. Soc. chim. Paris. (2) **48.** 170—172. 1887. — [13] Ann. **121.** 1—77. 1862; Ann. de Chim. et de Phys. (4) **3.** 127. 1864. — [14] l. c. — [15] Ber. **24.** 2241—2247. 1891.

2. Durch Hydrolyse.

Spaltung eines Salzes in wässeriger Lösung unter Mitwirkung der Ionen des Wassers tritt bekanntlich in wässerigen Lösungen von Salzen schwacher Basen mit starken Säuren, ferner umgekehrt bei solchen von schwachen Säuren mit starken Basen, oder endlich bei Salzen von schwachen Säuren mit schwachen Basen auf. Ein bekanntes Beispiel für den zuerst genannten Fall ist das Ferrichlorid, dessen verdünnte Lösungen stark sauer reagieren. Es vollzieht sich nämlich unter dem Einflusse der elektrolytisch dissoziierten Wasseranteile eine Spaltung nach folgendem Schema:



$$[Fe^{\cdots} + 3\,Cl'] + 3\,[H^{\cdot} + OH'] \rightleftarrows Fe(OH)_3 + 3\,H^{\cdot} + 3\,Cl' \quad .$$

Infolge des Überschusses an H-Ion reagiert die Lösung sauer. Das entstehende Hydroxyd fällt hierbei zunächst nicht unlöslich aus, sondern bleibt durch Vermittlung der vorhandenen H-Ionen kolloidal in Lösung. Auf diesem Umstande beruht die Verwendung der hydrolytischen Spaltung von Salzlösungen zur Herstellung kolloidaler Lösungen von Metalloxydhydraten.

Zu bemerken ist, daß die Spaltung mit steigender Temperatur und Verdünnung zunimmt.

a) Dissoziation der Salze organischer Säuren.

Besonders starke hydrolytische Spaltung zeigen vielfach die Acetate. Die entstehende freie Essigsäure kann, da sie leicht flüchtig ist, durch Wegkochen oder auch durch Dialyse entfernt werden.

Auf diesem Wege wurden folgende Hydrosole hergestellt:

Eisenoxydhydrat. — Durch Kochen von Ferriacetatlösung (L. Péan de St. Gilles [1]); durch Dialyse von Ferriacetatlösung (Graham,[2] B. Reinitzer [3]);
Aluminiumoxydhydrat. — Durch Kochen von Aluminiumacetatlösung (W. Crum [4]);
Chromoxydhydrat. — Durch Dialyse von Chromacetatlösung (B. Reinitzer [5]);
Zirkoniumhydroxyd. — Durch Dialyse von Zirkoniumacetatlösung (A. Rosenheim und J. Hertzmann [6]).

Hierher zählt wohl auch die Herstellung von kolloidalem Kupferhydroxyd durch Hydrolyse von Kupfersuccinimid (H. Ley [7]).

b) Hydrolytische Dissoziation von Nitraten.

Scheurer-Kestner [8] erhielt durch Erhitzen von Eisennitratlösung im geschlossenen Rohr bei 100° ein „lösliches Eisenhydroxyd", also wohl die durch Hydrolyse des Salzes abgespaltene kolloidale Modifikation.

Durch längere Dialyse der Lösungen von Nitraten gegen reines Wasser gelang es W. Biltz,[9] die gesamte Säure bis auf geringe Anteile hydrolytisch abzuspalten, so daß die reinen Hydrosole zurückblieben. Auf diesem Wege wurden folgende kolloidalen Lösungen erhalten:

Wismuthydroxyd, Chromhydroxyd, Zinnsäure, Zirkoniumhydroxyd, Thoriumhydroxyd, Cerihydroxyd, Ferrihydroxyd.

Endlich stellte A. Müller [10] fest, daß durch wiederholtes Eindampfen der hydrolytisch stark gespaltenen Lösung von Zirkoniumnitrat ein stabiles Sol des Zirkoniumhydroxyds zurückbleibt.

---

[1] J. prakt. Ch. (1) **66**. 137. 1855. — [2] Ann. **121**. 1—77. 1862. — [3] M. f. Chem. **3**. 249—265. 1882. — [4] Ann. **89**. 156—181. 1854. — [5] Mon. f. Chem. **3**. 249—265. 1882. — [6] Ber. **40**. 810—814. 1907. — [7] Ber. **38**. 2199—2205. 1905. — [8] Ann. chim. (3) **57**. 231. 1859. — [9] Ber. **35**. 4431—4438. 1902. — [10] Z. anorg. Ch. **52**. 316—324. 1907.

c) Hydrolytische Dissoziation von Chloriden.

Wie bereits oben erwähnt wurde, vollzieht sich in Ferrichloridlösungen starke hydrolytische Spaltung, wobei das Hydroxyd entsteht, welches ohne weiteres kolloidal gelöst bleibt. Dieser Vorgang ist schon seit langer Zeit bekannt; bereits DEBRAY[1] erhielt durch Erhitzen von Eisenchloridlösung eine opalisierende, durch NaCl fällbare Lösung. F. W. KRECKE[2] studierte eingehend die Dissoziation von säurefreier Ferrichloridlösung und fand, daß schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher bei Erwärmung auf 100^0 hierbei kolloidales Eisenoxydhydrat entsteht. Der Vorgang verläuft bei um so niedrigerer Temperatur, je verdünnter die Lösung ist. Bei Lösungen, die mehr als 4 $^0/_0$ $FeCl_3$ enthalten, vereinigen sich die Dissoziationsprodukte in der Kälte wieder, Lösungen mit weniger als 1 $^0/_0$ bleiben dauernd dissoziiert.

In neuerer Zeit haben ANTONY und GIGLIO[3] gefunden, daß bei einer Verdünnung von 1 : 125000 eine Lösung von Eisenchlorid innerhalb 24 Stunden vollständig zu kolloidalem Eisenhydroxyd und Salzsäure hydrolysiert ist. H. M. GOODWIN[4] faßt den Vorgang der Hydrolyse von Eisenchloridlösungen als einen zeitlich und nur allmählich verlaufenden Prozeß auf, in dessen Verlauf gleichzeitig elektrolytische Dissoziationserscheinungen auftreten.

Zur Herstellung von kolloidalen Lösungen wird die hydrolytische Spaltung verdünnter Ferrichloridlösung meist mit der Auflösung von gefälltem Ferrihydroxyd durch zugefügte Chloridlösung (also wohl durch deren hydrolytisch abgespaltene H-Ionen) kombiniert. Die Tatsache, daß eine Eisenchloridlösung große Mengen von Eisenhydroxyd auflöst, ohne ihre saure Reaktion ganz zu verlieren, ist längst bekannt. Die derartig entstehenden, vielfach als „lösliche basische Eisenchloride" bezeichneten Produkte,[5] sind nichts anderes als größtenteils kolloidale Lösungen von Ferrihydroxyd. Denn eine derartige Lösung befindet sich in demselben Zustande wie eine in weit vorgeschrittener hydrolytischer Dissoziation befindliche Lösung von Eisenchlorid, der etwa durch Dialyse die Hauptmenge der Salzsäure entzogen wurde.

In diesem Zusammenhange sind auch manche Angaben über die Darstellung kolloidaler Metallhydroxydsole erklärlich. T. GRAHAM[6] sättigte zum Beispiel Eisenchloridlösung mit gefälltem Eisenhydroxyd oder mit Ammonkarbonat solange sich der Niederschlag noch löste, verdünnte die Lösung und unterwarf sie einer möglichst weitgehenden Dialyse. Es ergab sich eine Lösung, die auf 98,5 Teile Hydroxyd noch 1,5 Teile Salzsäure enthielt.

L. MAGNIER DE LA SOURCE[7] setzte die Dialyse möglichst lange fort und erhielt schließlich ein Präparat von der Zusammensetzung $116 Fe_2O_3 : 2 FeCl_3$. Auch A. SABANEJEWS[8] Versuche ergaben, daß die vollständig dialysierten Lösungen noch immer Chlor im Verhältnis $2 FeCl_3 : 16-40 Fe_2(OH)_6$ enthielten.

Auch die Herstellung des offizinellen Liquor Ferri oxydati dialysati beruht auf der Auflösung von gefälltem Eisenhydroxyd in der möglichst geringen Menge Salzsäure und darauffolgender Dialyse.

Die in jüngster Zeit von H. SCHWEIKERT[9] angegebene Methode zur Herstellung einer Lösung von kolloidalem Eisenhydroxyd beruht im wesentlichen auf vorsichtiger Ausfällung des Hydrogels durch Sodalösung, Entfernung der Elektrolyte und Wiederauflösung des Gels durch wenig Eisenchloridlösung.

Analoge Vorgänge wurden auch in anderen Fällen zur Herstellung von

---

[1] C. rend. **68.** 913. 1869. — [2] J. prakt, Ch. (2) **3.** 286—306. 1871. — [3] Gazz. chim. ital. **25.** II. 1. 1895. — [4] Z. phys. Ch. **21.** 4. 1896. — [5] Literatur hierüber vergl. DAMMER, Handbuch der anorganischen Chemie. III. 314. — [6] C. rend. **59.** 174. 1864. — [7] C. rend. **90.** 1352. 1880. — [8] Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 1889. 515—525. — [9] D.R.P. 173773 vom 8. VII. 1904; Chem. Ztg. **31.** 16—18. 1907.

Hydrosolen verwendet, indem der ausgefällte Hydroxydniederschlag durch zugefügte Lösung hydrolytisch gespaltener Salze zu einem kolloidalen Sol zerteilt wurde. So erhielt GRAHAM[1] in ähnlicher Weise, wie oben für Ferrihydroxyd angegeben wurde, die Hydrosole von Aluminiumhydroxyd und Chromhydroxyd. E. A. SCHNEIDER[2] gelangte durch Hinzufügung von Zinnchlorürlösung zu Zinnsäure und darauffolgende Dialyse zu einem Zinnsäurehydrosol; ferner durch Behandlung von gefälltem Ferrihydroxyd mit Aluminiumchloridlösung zu kolloidal gelöstem Eisenoxydhydrat.

Wie R. RUER[3] zeigte, sind die wässerigen Lösungen des Zirkoniumoxychlorids stark hydrolytisch dissoziiert, so daß es durch Dialyse derartiger Lösungen gelang, nach kurzer Zeit ein Hydrosol des Zirkoniumhydroxyds zu erhalten, das auf 0,667 g ZrO_2 noch 0,0048 g Cl enthielt.

Andere, teilweise dieser Gruppe beizuordnende Methoden sind später gelegentlich der auf Peptisation der Gele beruhenden Verfahren erörtert (p. 8). Die in letzter Linie besprochenen Methoden könnten an sich ebenfalls als Peptisationsvorgänge des ausgefällten Hydroxydgels durch die zugefügte Salzlösung aufgefaßt werden. Andererseits besitzen diese Methoden eine gewisse Ähnlichkeit mit den späterhin unter mechanischer Auflockerung (Anätzung, p. 10) erwähnten Vorgängen, da es sich gewissermaßen so wie dort um eine Zerteilung der Gelsubstanz durch partielle Lösung handelt. Auf diesen Zusammenhang sei hier beiläufig hingewiesen.

3. Reduktionsprozesse zur Herstellung von Edelmetallsolen.

Führt man chemische Reaktionen, bei denen aus Salzlösungen der Edelmetalle die Metalle selbst ausgeschieden werden — also meist Reduktionsprozesse — unter bestimmten Bedingungen durch, so gelingt es in vielen Fällen, die Hydrosole der betreffenden Edelmetalle zu erhalten. Verunreinigende Elektrolytanteile können durch Auswaschen oder Dialyse entfernt werden.

Folgende Darstellungsmethoden für Metallhydrosole beruhen auf derartigen Reduktionsvorgängen:

Silber. — Mittels zitronensaurer Salze (WÖHLER,[4] W. MUTHMANN,[5] M. CAREY LEA[6]); Weinsäure (O. VAN DER PFORDTEN,[7] M. CAREY LEA[6]); Ferrosulfat (M. CAREY LEA,[6] A. J. A. PRANGE,[8] E. A. SCHNEIDER[9]); Pyrogallol (F. HENRICH[10]); höherwertigen Phenolen (L. GARBOWSKI[11]); Hydrazinhydrat (A. GUTBIER[12]).

Quecksilber. — Mittels Zinnchlorür (A. LOTTERMOSER[13]); hydroschwefliger Säure (J. MEYER[14]); Pyrogallussäure (F. HENRICH[10]).

Gold. — Mittels Phosphor (FARADAY[15]); Formaldehyd (R. ZSIGMONDY[16]); hydroschwefliger Säure (J. MEYER,[14] O. BRUNCK[17]); Acetylen (J. C. BLAKE[18]); Hydrazin (A. GUTBIER[19]); Hydroxylamin (A. GUTBIER[20]); Phenylhydrazin (A. GUTBIER und F. RESENSCHECK[21]); Brenzkatechin (F. HENRICH[10]); Akroleïn (N. CASTARO[22]); Kohlenoxyd (J. DONAU[23]); durch den Pilz Aspergillus oryzae (L. VANINO und F. HARTL[24]); mittels ätherischer Öle Terpentinöl, Rosmarinöl usw. (L. VANINO und F. HARTL[25]).

[1] C. rend. **59.** 174. 1864. — [2] Z. anorg. Ch. **5.** 82. (1894) — [3] Z. anorg. Ch. **43.** 282—303. 1905. — [4] Ann. **30.** 1. 1839. — [5] Ber. **20.** 983—990. 1887. — [6] Sill. Am. Journ. (3) **37.** 476—491; **38.** 47—50. 1889. — [7] Ber. **20.** 1458—1474. 1887. — [8] Rec. Trav. chim. Pays-Bas. **9.** 121—133. 1890. — [9] Ber. **25.** 1281—1284. 1892. — [10] Ber. **36.** 609—616. 1903. — [11] Ber. **36.** 1215—1220. 1903. — [12] Z. anorg. Ch. **32.** 347—356. 1902. — [13] J. prakt. Ch. (2) **57.** 484—487. 1898; „Anorganische Kolloide", p. 54. — [14] Z. anorg. Ch. **34.** 43—61. 1903. — [15] Philos. Mag. (4) **14.** 401—417, 512—539. 1857. — [16] Ann. **301.** 29—54. 1898. — [17] Ann. **327.** 240—250. 1903. — [18] Sill. Am. Journ. (4) **16.** 381—385. 1903. — [19] Z. anorg. Ch. **31.** 448—450. 1902. — [20] Z. anorg. Ch. **32.** 347—356. 1902. — [21] Z. anorg. Ch. **39.** 112—114. 1904. — [22] Z. anorg. Ch. **41.** 126—131. 1904. — [23] Mon. f. Chem. **26.** 525—530. 1905. — [24] Ber. **37.** 3620—3623. 1904. — [25] Ber. **39.** 1696—1700. 1906.

Platin. — Durch Formaldehyd (A. LOTTERMOSER [1]); Hydrazinhydrat (A. GUTBIER [2]); Brenzkatechin (F. HENRICH [3]); Akroleïn (N. CASTARO [4]); zweiwertige Phenole (L. GARBOWSKI [5]).

Rhodium. — Durch Formaldehyd (A. LOTTERMOSER [1]).

Palladium und **Osmium.** — Durch Akroleïn (N. CASTARO [4]); Kohlenoxyd (J. DONAU [6]).

4. Durch Verwendung von Schutzkolloiden.

Lösungen gewisser organischer Kolloide haben die Fähigkeit, zu Hydrosolen anorganischer Stoffe zugesetzt die Ausfällung der letzteren durch Elektrolyte wesentlich zurückzuhalten. R. ZSIGMONDY [7] bezeichnet diese Wirkung des organischen Kolloids als Schutzwirkung auf die Teilchen des Hydrosols und fand zunächst, daß verschiedene organische Kolloide in der Intensität ihrer Schutzwirkung wesentlich differieren. Als besonders wirksames Schutzkolloid erweist sich der Leim; d. h., fügt man z. B. ganz minimale Mengen einer Leimlösung zu Goldhydrosol, das sonst durch Spuren zugefügter Kochsalzlösung sofort einen Farbenwechsel von rot in blau zeigt, so tritt in dem nunmehrigen Gemenge auch durch Zufügung größerer Mengen von Kochsalzlösung keinerlei Veränderung ein. Es ist also ersichtlich, daß der Zusatz eines Schutzkolloids das sonst sehr empfindliche Sol wesentlich unempfindlicher und daher haltbarer macht. Hat man daher nach irgend einer Methode ein Hydrosol gewonnen und Sorge dafür getragen, daß bei der Entstehung ein Schutzkolloid zugegen war, so ist nicht mehr die völlige Entfernung der Elektrolyte nötig, da das Schutzkolloid deren ausfällende Wirkung abschwächt. Hierauf beruht die Anwendung der Schutzwirkung zur Herstellung anorganischer Hydrosole, die sich in zahlreichen Fällen bewährt hat.

Nach dem betreffenden Schutzkolloid angeordnet, sind die wichtigsten hierauf basierenden Verfahren folgende:

Gelatine als Schutzkolloid. — Hydrosole von Gold, Silber (mittels Formaldehyd), Halogensilber (A. LOTTERMOSER [8]); Silberchromat, Metallsulfide (C. A. LOBRY DE BRUYN [9]); Schwermetallsulfide wie ZnS, CoS, MnS usw. (J. HAUSMANN [10]).

Gummi als Schutzkolloid. — Hydrosole von Platin, Palladium, Rhodium, Ruthenium, Osmium (durch Reduktion mit Hydrazinhydrat, A. GUTBIER und G. HOFMEIER [11]).

Wasserglas als Schutzkolloid. — Hydrosole von Gold und Silber (durch Reduktion mittels Formaldehyd, KÜSPERT [12]).

Dextrin als Schutzkolloid. — Hydrosol von Silber (Reduktion durch das Schutzkolloid selbst, M. CAREY LEA [13]).

Eieralbumin als Schutzkolloid. — Hydrosol von Quecksilber, Silber (durch Reduktion mittels Formaldehyd, Traubenzucker, A. LOTTERMOSER [14]).

Alkalische Abbauprodukte von Eieralbumin und Kasein (Natriumsalze der sogen. Lysalbinsäure und Protalbinsäure). — Hydrosole von Kupfer-, Silber-, Quecksilber-, Kobalt-, Nickeloxyd (C. PAAL [15]); von Silber,

---

[1] „Anorganische Kolloide". p. 33. — [2] Z. anorg. Ch. **32.** 347—356. 1902. — [3] Ber. **36.** 609—616. 1603. — [4] Z. anorg. Ch. **41.** 126—131. 1904. — [5] Ber. **36.** 1215—1220. 1903. — [6] Mon. f. Chem. **27.** 71—74. 1906. — [7] Z. analyt. Ch. **40.** 697—719. 1902. — [8] A. LOTTERMOSER, „Anorganische Kolloide". p. 50, 64. — [9] Ber. **35.** 3079—3082. 1902. — [10] Z. anorg. Ch. **40.** 110—145. 1904. — [11] J. prakt. Ch. (2) **71.** 358—365, 452—457. 1905. — [12] Ber. **35.** 2815—2816, 4066—4070. 1902. — [13] Sill. Am. Journ. (3) **41.** 482—489. 1891. — [14] J. prakt. Ch. (2) **71.** 296—304. 1905. — [15] Ber. **35.** 2206—2218, 2219—2223. 1902; vergl. auch O. DOPFER, „Zur Kenntnis der kolloidalen Metalle". Diss. Ulm. 1901.

Gold (C. PAAL[1]); Selen, Tellur (C. PAAL und H. KOCH[2]); Platin, Palladium (durch Reduktion mit Hydrazin), Iridium (durch Reduktion mittels Natriumamalgam (C. PAAL und C. AMBERGER[3]); Halogensilber, Silberphosphat usw. (C. PAAL und F. VOSS[4]); Wismuthoxyd (KALLE & Co.[5]); kolloidaler Schwefel (VON HEYDEN[6]); Hydrosol des Indigo (R. MÖHLAU und M. R. ZIMMERMANN[7]) u. a.

Stärke als Schutzkolloid. — Hydrosol des Silbers (mittels Formaldehyd); der Halogensilbersalze (A. LOTTERMOSER[8]).

5. Durch Peptisation der Gele.

Manche Gele haben die Eigenschaft, mit ganz geringen Mengen eines Elektrolyten sich zu verflüssigen und ein Sol zu bilden. Schon T. GRAHAM[9] hatte beobachtet, daß ein Teil NaOH, in 10000 Teilen Wasser gelöst, befähigt ist, 200 Teile Kieselsäure bei 100° in einer Stunde zu verflüssigen, und daß Alkali auch gelatinöse Zinnsäure in das Sol verwandelt. Die Gele der Tonerde, des Eisenoxyds und der Titansäure werden durch geringe Mengen Salzsäure verflüssigt. Da diese Auflösung des Gels gewisse Analogie mit der tierischen Digestion zeigt, bezeichnete GRAHAM den Vorgang als Peptisation der Gallerte.

In ähnlicher Weise stellte ferner R. ZSIGMONDY[10] aus Zinnchlorürlösung ein Zinnsäurehydrogel dar, welches sich nach gutem Auswaschen mittels wenig Ammoniak in das entsprechende Sol verwandeln ließ.

Zu dieser Gruppe kann vielleicht auch die von E. PROST[11] zur Darstellung des Schwefelkadmiumhydrosols angegebene Methode gezählt werden; sie beruht darauf, daß gefälltes und ausgewaschenes Kadmiumsulfid, welches in Wasser aufgeschlämmt und dann mit Schwefelwasserstoff behandelt wird, allmählich in das Hydrosol übergeht.

In neuerer Zeit stellte A. MÜLLER[12] durch Wiederauflösung von rein ausgewaschenem Thoriumhydroxydgel in wenig Thoriumnitratlösung das Hydrosol des Thoriumhydroxyds, in ähnlicher Weise[13] auch jenes des Zirkoniumhydroxyds her. Auf die Analogie der eben genannten Verfahren mit denjenigen, welche oben (p. 5) zur Herstellung von kolloidal gelöstem Eisenhydroxyd beschrieben wurden, sei beiläufig hingewiesen.

Komplexe Lösungen der Hydroxyde.

Obgleich die anschließend zu erörternden Tatsachen prinzipiell mit der Peptisation nicht zusammenhängen, sollen sie an dieser Stelle eingefügt werden. Es mögen unter dieser Gruppe alle jene Lösungen von Metallhydroxyden zusammengefaßt werden, welche vielfach als Lösungen komplexer Verbindungen aufgefaßt wurden und die, wie sich neuerdings herausstellt, oftmals Hydrosole des betreffenden Hydroxyds, allerdings in einer eigenartigen, durch Elektrolyte kaum ausfallenden Modifikation enthalten. Hierher gehören insbesondere die Lösungen von Metallhydroxyden in Alkalilaugen.

W. HERZ und H. W. FISCHER[14] hatten zunächst die Anschauung vertreten, daß das in Laugen gelöste Chromhydroxyd kolloidal gelöst sei, was durch Fällungsversuche sowie durch die Tatsache erwiesen wurde, daß die Leitfähig-

[1] Ber. **35**. 2224—2236. 1902. — [2] Ber. **38**. 526—546. 1905. — [3] Ber. **37**. 129—139. 1904; **38**. 1388—1394. 1905. — [4] Ber. **37**. 3862—3881. 1904. — [5] D.R.P. 164663. 1905; 172683. 1906. — [6] D.R.P. 164664. 1905. — [7] Z. f. Farben- und Textilch. **2**. 25—26. 1903. — [8] J. prakt. Ch. (2) **71**. 296—304. 1905. — [9] Ann. Phys. (2) **123**. 529—541. 1864. — [10] Ann. **301**. 391—387. 1898. — [11] Bull. Acad. des sciences Bruxelles. (3) **14**. 312. 1887. — [12] Ber. **39**. 2857—2859. 1906. — [13] Z. anorg. Ch. **52**. 316—324. 1907. — [14] Z. anorg. Ch. **31**. 352. 1902.

keit der Lösung durch Ausfällung des $Cr(OH)_3$ nach dem Erwärmen nicht verändert wurde. — KREMANN [1] behauptete allerdings auf Grund von Dialysatorversuchen, daß die alkalischen Chromhydroxydlösungen ein Chromit enthielten, doch schreiben HERZ und FISCHER dieses Ergebnis den diffundierenden Chromschwefelsäuren zu.

W. HERZ [2] fand durch Dialysatorversuche, daß Zinn und Antimon immer, Zink und Beryllium unter Umständen mit Alkalien wahre komplexe Salze bilden. Gewöhnlich ist Zinkhydroxyd in Ätzalkalien, wie übrigens schon HANTZSCH [3] gefunden hatte, kolloidal gelöst. Die Lösungen von Hydroxyden in Ammoniak sind jedoch, wie auch neuerdings W. BONSDORFF [4] ausführlich dargelegt hat, typische komplexe Elektrolyte.

W. H. FISCHER,[5] der weiterhin diese Verhältnisse ausführlich untersuchte, fand in bezug auf das Verhalten von Chromhydroxyd und Kupferhydroxyd, die in Lauge gelöst sind, sowie von Eisen- und Tonerdehydroxyd, die in den entsprechenden Chloridlösungen aufgelöst wurden, daß die Hauptmenge der Hydrate in derartigen Gebilden kolloidal gelöst sei. Dabei ist die Fähigkeit, teilweise zugleich als komplexes Salz in Lösung zu bleiben, nicht ausgeschlossen. Auffällig ist, wie schon erwähnt, die Unempfindlichkeit derartiger Kolloide gegen Elektrolytzusatz, ja ein Säure- resp. Basezusatz begünstigt sogar die Bildung des Kolloids aus dem unlöslichen Hydroxyd. FISCHER bezeichnet in diesen Fällen die kolloidbildende Säure oder Base als Kolloidalisator und betrachtet den ganzen Prozeß als zeitlichen Vorgang einer Bildung von Salz zwischen Hydroxyd und Kolloidalisator, Hydrolyse dieses Salzes unter Bildung des Hydroxydsols und schließlich Übergang zum Hydrogel.

C. TUBANDT [6] fand ferner, daß die blaue Lösung des Kobaltoxyduls in Laugen nicht als Komplex $Co-(OK)_2$, wie DONATH [7] annimmt, sondern kolloidal gelöst sei.

Bemerkenswert ist endlich, daß verschiedene organische Substanzen die Fähigkeit besitzen, die kolloidbildende Wirkung der Alkalien auch in solchen Fällen zur Geltung zu bringen, wo sonst eine Lösung des Metallhydroxyds in der Alkalilauge nicht eintritt.

So fand schon E. GRIMAUX,[8] daß Eisenchlorid mit Ätzkali und Glyzerin ein Kolloid bilde. A. MÜLLER [9] beschreibt kolloidale Lösungen von Aluminium-, Chrom-, Cer-, Neodymhydroxyd, die aus glyzerinhaltigen Salzlösungen mittels Ammoniak erhalten wurden.

Es scheint jedoch, daß in diesen Fällen das Medium eine ähnliche Wirkung ausübt, wie die Schutzkolloide, denn C. A. LOBRY DE BRUYN [10] ist es gelungen, in Rohrzuckerlösungen Silberchromat, Chlorsilber und Schwefel in kolloidaler Verteilung zur Ausscheidung zu bringen.

6. Durch chemische Umsetzung eines andern Sols.

Zinnsulfid. — Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Zinnsäurehydrosol (E. A. SCHNEIDER [11]);

Silber. — Durch Reduktion des primär entstehenden Silberoxydhydrosols (C. A. LOBRY DE BRUYN,[12] A. LOTTERMOSER [13]);

Halogensilber. — Durch Einwirkung von Halogenen (z. B. reduzierbare

---

[1] Z. anorg. Ch. **33.** 87. 1902. — [2] Z. anorg. Ch. **31.** 454—457; **32.** 357—358. 1902. — [3] Z. anorg. Ch. **30.** 289—324. 1902. — [4] Z. anorg. Ch. **41.** 132—192. 1904. — [5] Z. anorg. Ch. **40.** 39—53. 1904. — [6] Z. anorg. Ch. **45.** 368—373. 1905. — [7] Mon. f. Chem. **14.** 93. 1893. — [8] C. rend. **98.** 1434—1437, 1485—1488. 1884. — [9] Z. anorg. Ch. **43.** 320—325. 1905. — [10] Ber. **35.** 3079—3082. 1902. — [11] Z. anorg. Ch. **5.** 80—83. 1894. — [12] Rec. Trav. chim. Pays-Bas. **19.** 251—258. 1900. — [13] J. prakt. Ch. (2) **71.** 296—304. 1905.

Metallchloride) auf Silberhydrosol (A. LOTTERMOSER und E. VON MEYER,[1] A. LOTTERMOSER[2]);

Kupferoxyd. — Durch Oxydation des Kupferhydrosols an der Luft (A. LOTTERMOSER,[3] C. PAAL und W. LEUZE[4]);

Kupfer. — Durch Reduktion von Kupferoxydsol mittels Hydrazinhydrat (C. PAAL und W. LEUZE).

7. Durch mechanische Auflockerung des festen Stoffes mittels partieller Lösung.

In manchen Fällen ist es gelungen, durch Behandlung der festen Substanz mit einem lösenden Agens die erstere „anzuätzen", das heißt den ungelösten Rest so aufzulockern, daß er sich sodann in reinem Wasser zu einem Hydrosol suspendieren läßt.

Folgende Beispiele erläutern diesen Vorgang:

Thorhydroxyd. — Durch Behandeln von reinem Thoroxyd mit Säuren, der Rückstand gibt mit Wasser das Hydrosol (P. T. CLEVE[5]);

Ferrihydrat. — Durch Anätzen von gefälltem Ferrihydroxyd mit Aluminiumchlorid (E. A. SCHNEIDER[6]);

Ferrosulfid. — Durch Anätzen von gefälltem Ferrosulfid mit Cyankalium (L. T. WRIGHT[7]);

Vanadinpentoxyd. — Durch Behandeln von Vanadinpentoxyd mit Salzsäure, der Rückstand löst sich zum Hydrosol (W. BILTZ[8]);

Zirkonium. — Durch Anätzen von Zirkoniumnitrid (resp. Magnesium-Zirkonium) mit Salzsäure (E. WEDEKIND[9]);

Chrom, Mangan, Molybdän, Uran, Wolfram, Vanadin, Tantal, Niob, Titan, Bor, Silicium, Thorium, Zirkonium, Platin, Osmium und Iridium. — Durch längere Behandlung der vorher mechanisch feinst zerteilten Stoffe mit chemischen Reagentien sauren und alkalischen Charakters (H. KUŽEL[10]).

8. Durch elektrische Zerstäubung.

Von älteren Arbeiten über die Herstellung fein verteilter Metallschichten durch elektrische Zerstäubung ausgehend, hat G. BREDIG[11] ein eigenartiges Verfahren entdeckt, welches ermöglicht, durch elektrische Kathodenzerstäubung von Metalldrähten unter Wasser im Lichtbogen bei Einhaltung geeigneter Versuchsbedingungen eine Reihe kolloidaler, reiner Sole zu erhalten.

Dieses Verfahren wird so durchgeführt, daß man in gekühltes, reines Wasser Elektroden einsetzt, welche aus dem betreffenden, zu zerstäubenden Metall in Drahtform bestehen. Dann läßt man unter Wasser zwischen den Elektroden einen kleinen Lichtbogen entstehen, dabei gehen von der Kathode Wolken von feinverteilter Substanz aus, die sich ohne weiteres in der Flüssigkeit zu einem Sol verteilen.

Die Methode ermöglicht es, die meisten Edelmetalle zu Hydrosolen zu zerstäuben; in jüngster Zeit konnten mittels einer Verbesserung der Methode durch THE SVEDBERG auf diesem Wege auch Sole von Metalloiden und durch Zer-

[1] J. prakt. Ch. (2) **56.** 247. 1897; **57.** 543. 1898. — [2] J. prakt. Ch. (2) **68.** 341, 361. 1903. — [3] J. prakt. Ch. (2) **59.** 492. 1899. — [4] Ber. **39.** 1550—1557. 1906. — [5] Bull. Soc. chim. Paris (2) **21.** 116. 1874. — [6] Ann. **257.** 372—380. 1890. — [7] Journ. Chem. Soc. **43.** 156. 1883. — [8] Ber. **37.** 1098. 1904. — [9] Z. anorg. Ch. **45.** 385—395. 1905; es ist übrigens fraglich, ob hier tatsächlich ein Sol des elementaren Zirkoniums entsteht. — [10] D.R.P. Anmeldung. 12 g K 30900 vom 12. Dezember 1905. — [11] Z. f. angew. Ch. 1898. 951—954; Z. f. Elektr. **4.** 514—515. 1898; „Anorganische Fermente". Leipzig. 1901 (daselbst p. 22—24 die ältere Literatur über elektrische Zerstäubung).

stäubung in organischen Flüssigkeiten selbst Organosole der Leichtmetalle erhalten werden.

Es wurden folgende kolloidale Lösungen derartig hergestellt:

Metalle: Gold, Platin, Palladium, Iridium, Silber (G. BREDIG[1]), Kadmium (G. BREDIG[2]).

Aluminium, Zink, Quecksilber, Kupfer, Eisen, Nickel, Wismut, Kobalt (F. EHRENHAFT,[3] J. BILLITZER[4]).

Natrium, Kalium, Lithium, Rubidium, Cäsium; Calcium, Strontium, Baryum, Magnesium, Zink, Kupfer, Thallium, Lanthan, Cer, Zinn, Arsen, Antimon, Wismut, Vanadin, Tantal, Chrom, Mangan, Molybdän, Wolfram, Uran; (durch Zerstäubung in organischen Flüssigkeiten, Äthyläther, Isobutylalkohol usw. als Organosole, T. SVEDBERG[5]).

Metalloide: Kohlenstoff, Silicium, Schwefel, Phosphor (T. SVEDBERG[6]).

Auch bei der der Elektrolyse mit Gleichstrom tritt unter gewissen Umständen, wie G. BREDIG und F. HABER[7] gezeigt haben, eine Zerstäubung von Metallkathoden zu einem fein verteilten Pulver dar. Derartige elektrolytische Zerstäubungserscheinungen, die besonders energisch bei Anwendung alkalischer Lösungen und bei Kathoden aus Blei, Quecksilber, Zinn, ROSEs Metall, Wismut, Thallium, Arsen und Antimon auftraten, sind prinzipiell von der oben beschriebenen Zerstäubung im Lichtbogen verschieden.

In neuerer Zeit ist es E. MÜLLER und R. LUCAS[8] gelungen, durch solche Kathodenzerstäubung bei der Elektrolyse kolloidales Tellur zu erhalten; in ähnlicher Weise gelangten E. MÜLLER und R. NOWAKOWSKI[9] zu kolloidalen Solen des Selens und Schwefels.

Organische Kolloide.

Eine sehr große Anzahl organischer Verbindungen besitzt im gelösten Zustande kolloidale Eigenschaften. Es zählen hierher die meisten jener hochmolekularen Verbindungen, welche den tierischen und pflanzlichen Organismus aufbauen, vor allem also die Eiweißstoffe und höheren Kohlenhydrate. Diese Tatsache, verbunden mit den spezifischen Eigenschaften des Kolloidalzustandes bedingt das hohe Interesse, welches Physiologie und Biologie an den Ergebnissen der Kolloidforschung tragen.

Von den anderen zahlreichen organischen Kolloidstoffen seien erwähnt: Gerbstoffe, viele Farbstoffe, Cellulosederivate (Nitrocellulose, Acetylcellulose), Aldehydharz, Kautschuk usw.

---

[1] l. c. — [2] Z. phys. Ch. **32.** 127—128. 1900. — [3] Ber. **35.** 1929—1935. 1902. — [4] Wien. Anz. **39.** 241—243. 1902. — [5] Ber. **38.** 3616—3620. 1905; **39.** 1705—1714. 1906. — [6] Ber. **39.** 1713. 1906. — [7] Ber. **31.** 1741—2752. 1898; Z. f. Elektr. **6.** 40. 1899. — [8] Z. f. Elektr. **11.** 521—525. 1905. — [9] Ber. **38.** 3779—3781. 1905.

Eigenschaften der kolloidalen Lösungen.

Die große Wesenverschiedenheit der Stoffe, welche sich im kolloidal gelösten Zustand befinden, bedingt es, daß nicht alle derartigen Gebilde dieselben scharf ausgeprägten Eigenschaften zeigen. In vielen Fällen lassen sich allerdings alle typischen Erscheinungen deutlich erkennen; manchmal sind jedoch einige hiervon nicht zu verfolgen, ohne daß deswegen dem betreffenden Gebilde der Solcharakter abgesprochen werden könnte.

1. Diffusion.

Wie schon erwähnt wurde, hat Graham das Verhalten der Kolloide bei der Diffusion als fundamental verschieden von jenem der Krystalloide bezeichnet und eben diese Tatsache zur scharfen Unterscheidung dieser beiden Körperklassen als geeignet betrachtet.

Indes haben schon Untersuchungen von H. Leplay[1] gezeigt, daß unter Umständen Kolloide mit Kristalloiden gemischt diffundieren können und neuerdings hat W. Meyer[2] gefunden, daß Kieselsäuresol und kolloidale Wolframsäure mit Kochsalzlösung in beträchtlicher Menge durch die Membran des Dialysators gehen. Ebenso diffundiert nach Eykmanns[3] Angaben Leimlösung in Agar-Agargallerte. Es erscheint daher die Annahme berechtigt, daß es sich nicht um fundamentale, scharfe Unterschiede des Diffusionsvermögens, sondern nur um große Differenzen in der Diffusionsgeschwindigkeit handelt.

Während nun kolloidale Lösungen durch gelartige Substanzen (Gallerten, Membranen usw.) sehr schwierig diffundieren, verläuft die Diffusion von Kristalloiden in derartige Medien beinahe ebenso, wie in reines Wasser.

Schon Graham[4] hatte beobachtet, daß Kochsalz in steifen Gallerten von Agar, Stärkekleister und Leim beinahe ebenso rasch diffundiert, wie in Wasser. — H. de Vries[5] fand, daß Kaliumchromat in vierprozentiger Gelatine etwas langsamer diffundiert, als in Wasser.

Ausführlich untersuchte A. F. Voigtländer[6] die Diffusion verschiedener Salze in Agargallerte. Es zeigte sich, daß für die Diffusion bei konstanter Konzentration und Temperatur in bezug auf das Verhältnis eingetretener Mengen nach verschiedenen Zeitabschnitten das Ficksche Gesetz sich als vollständig gültig erwies. Wurde nach Verlauf von t Minuten die diffundierte Menge a mg (SO_3, HCl, NaCl oder Oxalsäure) gefunden, so ergab sich die Gesetzmäßigkeit, daß der Wert $\frac{a\sqrt{60}}{\sqrt{t}} = x$ für jeweils konstante Temperatur und Konzentration konstant war. Ferner zeigte es sich, daß für verschiedene Konzentrationen der

[1] Monit. scient. (4) **1.** 1401. 1887. — [2] „Zur Kenntnis einiger anorganischer Kolloidsubstanzen". Diss. Halberstadt. 1897. — [3] Zentralbl. f. Bakteriol. **29.** 841. — [4] l. c. — [5] Jahresber. 1884. I. 144. — [6] „Über Diffusion in Agargallerte." Diss. Leipzig. 1889; Z. phys. Ch. **3.** 316—335. 1889.

Agrargallerte die Diffusionsgeschwindigkeit dieselbe war und annähernd denselben Wert hatte, wie jene für reines Wasser. Durch Erhöhung der Temperatur wuchs die eingetretene Salzmenge in linearem Verhältnis.

Etwas bestimmtere Vorstellungen über die Diffusion von Salzlösungen in kolloidalen Medien ergeben neuere Versuche von H. Bechhold und J. Ziegler.[1] Diese Forschungen zeigten zunächst, daß Gelatine- und Agargallerte je nach ihrer Konzentration den Diffusionsweg von Elektrolyten (Lösungen von NaCl und Na_2SO_4) und von Nichtelektrolyten (Saft der roten Rübe, Methylenblaulösung) ganz erheblich vermindern. Die Diffusionswege in 5prozentiger Gelatine sind in allen Fällen, zuweilen bis um 60 $^0/_0$ größer, als jene in 20 $^0/_0$ Gelatine. Dieses Ergebnis schränkt also die Angaben der oben erwähnten Arbeiten Voigtländers u. a. auf gewisse Grenzen ein.

In zweiter Linie wurde gefunden, daß Gallerten, welche Natriumsulfat sowie solche, die gewisse Nichtelektrolyte (Traubenzucker, Glycerin, Alkohol) enthielten, gelöste Stoffe weitaus langsamer diffundieren ließen, als reine Gallerten derselben Konzentration. Die angegebenen Stoffe wirken also gewissermaßen verzögernd auf die Diffusion. Im Gegensatz hierzu wirkt ein Harnstoffgehalt begünstigend auf die Durchlässigkeit von Gelatine- und Agargallerten.

Differenzen in der Diffusionsgeschwindigkeit verschiedener Salzlösungen durch Gallerten desselben Gehaltes sind also nicht allein auf leichtere Diffusionsfähigkeit der betreffenden Salzlösung sondern auf Beeinflussungen der Durchlässigkeit des kolloidalen Mediums durch das diffundierende Salz zurückzuführen.

Die Tatsache, daß Gallerten und gelartige Gebilde nur schwierig die Diffusion anderer Kolloide gestatten, während sie Salzlösungen relativ leicht diffundieren lassen, ist für die physiologische Bedeutung der Kolloidsubstanzen von höchster Wichtigkeit, da der gesamte Stoffaustausch im Organismus durch Diffusion in kolloidalen Medien erfolgt.

2. Osmotischer Druck.

Mit der geringen Diffusionsfähigkeit der kolloidalen Lösungen hängt wohl auch der geringe osmotische Druck dieser Substanzen zusammen.

W. Pfeffer[2] hat gefunden, daß Gummi- und Leimlösungen nur ganz minimale osmotische Drucke aufweisen, denen für Gelatine ein annäherndes Molekulargewicht von 5000 entsprechen würde.

G. Tammann[3] stellte ferner fest, daß die Dampfspannung des Wassers selbst durch Zusatz ansehnlicher Mengen von Gelatine oder Gummi nur ganz unwesentlich vermindert wird.

Späterhin wurde vielfach versucht, durch Bestimmung des osmotischen Druckes selbst oder der relativen Dampfdruckerniedrigung und der Gefrierpunktserhöhung Molekulargewichtsbestimmungen kolloidal gelöster Stoffe durchzuführen. J. H. Gladstone und W. Hilbert[4] ermittelten mittels der Gefrierpunktsmethode die Molekulargewichte von Gummi, Karamel und Eisenhydroxyd. Ebenso erhielten H. T. Brown und G. H. Morris[5] Angaben über Inulin, Stärke, Maltodextrin und Arabinsäure, wobei insbesondere das letztere Resultat mit dem von der Theorie geforderten gute Übereinstimmung zeigte. Sabanejew[6] führte nach der Raoultschen Methode mit gutem Erfolge Molekulargewichtsbestimmungen von kolloidaler Molybdänsäure, Wolframsäure, Gallussäure und

---

[1] Z. phys. Ch. **56**. 105—121. 1906. — [2] „Osmotische Untersuchungen". Leipzig. 1877. — [3] Mém. de l'Acad. de St. Pétersb. (7) **35**. 169—341. 1887; Z. phys. Ch. **2**. 42—47. 1888. — [4] Philos. Mag. (5) **28**. 38—42. 1889. — [5] Journ. Chem. Soc. **53**. 610—621. 1888; **54**. 462—474. 1889. — [6] Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **21**. I. 515—525; **22**. I. 102—107. 1890.

Glykogen durch, wobei sich recht befriedigende Übereinstimmung mit den aus den empirischen Formeln errechneten Zahlen zeigte. N. N. LJUBAVIN[1] ermittelte die Gefrierpunktsdepression kolloidaler Kieselsäure. C. E. LINEBARGER[2] bestimmte den osmotischen Druck einer Dextrinlösung, woraus sich sodann das Molekulargewicht zu 1083 $[7\,C_6H_{10}O_5]$ berechnete; das für kolloidale Molybdänsäure auf demselben Wege erhaltene Resultat stimmte zufällig sehr annähernd auch mit dem siebenfachen Werte des theoretischen überein. H. FRIEDENTHAL[3] ermittelte auf kryoskopischem Wege das Molekulargewicht der löslichen Stärke. — W. MEYER[4] ermittelte die Gefrierpunktsdepressionen bei kolloidaler Kieselsäure, Wolframsäure und Molybdänsäure; es zeigte sich, daß bei größeren Konzentrationen des Kolloids der Wert der Gefrierpunktserniedrigung, hiermit auch das berechnete Molekulargewicht wächst.

E. PATERNO[5] fand, daß Gallussäure und Gerbstoff den Gefrierpunkt des Wassers kaum erniedrigen, während deren Lösung in Eisessig eine dem normalen Molekulargewicht entsprechende Depression zeigt. Da die wässerige Lösung kolloidal ist, schließt er, daß das RAOULTsche Gesetz für Kolloide überhaupt nicht gilt, da das Wasser in ihnen nicht als Lösungsmittel, sondern als Quellungsmittel wirkt. — T. KÖRNER und P. DÜLLBERG[6] konnten bei verschiedenen Pflanzengerbstoffen dieses Ergebnis bestätigen.

Vielfach wurden weiterhin Versuche angestellt, das Molekulargewicht von Eiweißkörpern aus dem osmotischen Druck ihrer Lösungen zu ermitteln. So bestimmten A. SABANEJEW und N. ALEXANDROW[7] die Gefrierpunktsdepression einer Eiweißlösung; sie ergab das Molekulargewicht zu 14700. — ST. BUGARSKY und L. LIEBERMANN[8] führten dieselbe Arbeit für Eieralbumin durch, beobachteten jedoch die Vorsicht, die Gefrierpunktsdepression der durch Wasser extrahierbaren Anteile der Asche in Abzug zu bringen; es ergab sich der Wert 6400, der mit dem auf anderen Wege von BLUM und W. VAUBEL[9] zu 6542 gefundenen Wert auffallend gut übereinstimmt.

Die Frage, ob solchen Messungen so minimaler Temperaturintervalle überhaupt ein Wert beizulegen sei und ob nicht die geringen Anteile von Verunreinigungen, welche in anorganischen und organischen Kolloidlösungen selten zu fehlen pflegen, genügen, um diese minimalen Siedepunktserhöhungen oder Gefrierpunktsdepressionen zu verursachen, wurde öfters aufgeworfen und damit der Wert der Molekulargewichtsbestimmungen bei Kolloidlösungen überhaupt in Frage gestellt.

So fand C. LÜDEKING,[10] daß eine 40prozentige Gummilösung bei 100°, nicht, wie F. GUTHRIE[11] angab, bei 99,8°, daß ferner eine 50prozentige Gelatinelösung bei 99,8° siedet. — Die Angaben E. PATERNOS wurden bereits erwähnt. — N. PAPPADA[12] zeigte, daß ein Wolframsäuresol mit 1,25% WO_3 nicht die geringste Gefrierpunktsdepression zeigte. Ähnlich konnten S. E. LINDER und H. PICTON[13] bei den Hydrosolen des Arsensulfids und Quecksilbersulfids, A. LOTTERMOSER[14] beim Zinnsäuresol nicht die geringste Änderung von Gefrier- und Siedepunkt gegenüber dem des reinen Wassers finden.

G. MALFITANO und MICHEL[15] stellten endlich in jüngster Zeit fest, daß die Gefrierpunktsdepressionen von kolloidalen Ferrihydrochloridlösungen (durch

---

[1] Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **21.** I. 397—407. 1889. — [2] Sill. Am. Journ. (3) **43.** 416—425. 1892. — [3] Centr. Bl. f. Physiol. **12.** 849—850. 1899. — [4] „Zur Kenntnis einiger anorganischer Kolloidsubstanzen." Diss. Halberstadt. 1897. — [5] Gazz. chim. ital. **19.** 684. 1889; Z. phys. Ch. **4.** 457—461. 1889. — [6] D. Gerb. Ztg. **47.** 1904. — [7] Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **23.** I. 7—19. 1891. — [8] PFLÜGERS Arch. **72.** 51—74. 1898. — [9] J. prakt. Ch. (2) **56.** 394. 1897; **57.** 365. 1898. — [10] Ann. Phys. (3) **35.** 552—557. 1888. — [11] Philos. Mag. (5) **2.** 211—225. 1876. — [12] Gazz. chim. ital. **32.** II. 22—28. 1902. — [13] Journ. Chem. Soc. **61.** 114—136. 1892. — [14] „Anorganische Kolloide." p. 74. — [15] C. rend. **143.** 1141—1143. 1907.

Hydrolyse von Eisenchloridlösung und darauffolgende Dialyse erhaltene Sole des Ferrioxydhydrats (cf. p. 5) stets sehr klein und unsicher sind, so daß dem Kolloid nach der kryoskopischen Methode kein sicheres Molekulargewicht zugeschrieben werden kann.

Betrachtet man die kolloidalen Lösungen als äußerst feine Suspensionen, so ist es völlig erklärlich, daß diese Gebilde keinen osmotischen Druck besitzen. Falls sich ein solcher zeigt, würde er auf Verunreinigungen sowie auf andere Umstände zurückzuführen sein, deren Theorie späterhin erörtert wird.

Die meiste Wahrscheinlichkeit hatten noch die Ergebnisse der Molekulargewichtsbestimmungen der Lösungen von Eiweißstoffen für sich, wenn man annahm, daß derartige Gebilde in gewisser Beziehung sich wie wahre Lösungen verhielten, also das VANT HOFFsche Gesetz befolgen. Doch hat neuerdings E. W. REID[1] gefunden, daß durch sorgfältiges Waschen ausgefällter oder auskristallisierter genuiner Eiweißkörper Lösungen erhalten wurden, welche keinen osmotischen Druck mehr gaben. Nach Ansicht dieses Forschers, die also die Einwände bezüglich anderer kolloidaler Lösungen bestätigt, verursachen enthaltene fremde Substanzen oder Abbauprodukte der Eiweißstoffe einen etwa auftretenden osmotischen Druck.

3. Optische Erscheinungen.

a) Makroskopische Eigenschaften.

Während die Hydrosole in vielen Fällen dem freien Auge völlig klar und homogen erscheinen, läßt sich in manchen anderen im durchgehenden Licht eine Trübung beobachten, welche auf eine Inhomogenität des Gebildes schließen läßt.

Schon FARADAY[2] hatte beobachtet, daß die von ihm hergestellte Goldlösung trüb aussah, wenn er Sonnenlicht, das mittels einer Linse konzentriert war, durchsandte und schloß daraus, daß die Goldteile nicht gelöst, sondern in Wasser suspendiert seien.

Bei manchen Hydrosolen (z. B. Arsensulfid, Antimonsulfid) zeigt sich scheinbar Fluoreszenz; daß es sich nicht um eine solche, sondern um diffuse Zerstreuung des Lichts durch die kleinen Teilchen der kolloidalen Lösung handelt geht daraus hervor, daß das durch fluoreszierende echte Lösungen (wie z. B. von Chininsulfat) tretende Licht unpolarisiert ist, während es sich bei Hydrosolen als polarisiert erweist, was weiter unten ausführlicher dargelegt wird.

Ähnliche diffuse Zerstreuung eines eintretenden Lichtbündels beobachteten S. E. LINDER und K. PICTON[3] bei Ferrihydroxydsol, G. BREDIG[4] bei Goldlösung.

Nach den Ausführungen ZSIGMONDYS[5] hängt das Sichtbarwerden einer Trübung von dem relativen Verhältnis des Brechungsexponenten und der Dispersion des Mediums einerseits und des verteilten Körpers andererseits ab. Je näher sich diese liegen, umso weniger Licht werden die Teilchen abbeugen und desto größer werden sie daher sein müssen, um durch trübes Aussehen des Sols schon makroskopisch eine Inhomogenität erkennen zu lassen.

b) Mikroskopische Untersuchungen.

Es lag, als sich gewichtige Gründe für die Annahme ergaben, daß die Hydrosole kleine Teilchen in feinster Verteilung enthalten, nahe, sich des Mikroskops zur Beobachtung dieser Teilchen zu bedienen. Schon H. SCHULZE[6] hatte

[1] Journ. of Physiology. **31.** 438—63. 1904. — [2] Philos. Mag. (4) **14.** 401—417, 512—539. 1857. — [3] Journ. Chem. Soc. **67.** 63. 1895. — [4] „Anorganische Fermente." p. 27. — [5] „Zur Erkenntnis der Kolloide." p. 123. — [6] Journ. pr. Chem. (2) **25.** 431—452. 1882.

das Hydrosol des Schwefelarsens mikroskopisch untersucht, konnte aber keinerlei feste Teilchen entdecken; zu demselben Resultat gelangte R. ZSIGMONDY[1] bei der Untersuchung der nach seinem Verfahren hergestellten kolloidalen Goldlösung und auch G. BREDIG und SWINGLE[2] konnten bei 2250facher Vergrößerung, bei der man Teilchen von der Größe 0,14 μ hätte sehen können, in dem durch Zerstäubung hergestellten Goldhydrosol keine Goldteile erkennen.

Dagegen vermochte H. PICTON[3] bei 1000 facher Vergrößerung die Teilchen von kolloidalem Quecksilbersulfid und Arsensulfid unter dem Mikroskop zu beobachten; bei Antimonsulfidsol konnten jedoch keine festen Teile entdeckt werden.

c) Der Tyndallsche Versuch.

Ein äußerst empfindlicher Nachweis für die Inhomogenität eines Mediums beruht darauf, daß ein durch dasselbe gesandter Lichtstrahl infolge zahlreicher Reflexionen an den heterogenen Teilchen diffus zerstreut und polarisiert wird. Diese Tatsache wurde zuerst von TYNDALL[4] bei der Untersuchung von äußerst fein in einer Wolke verteilter flüssiger Materie, dann auch bei der von Staub und Rauch erfüllten Stadtluft beobachtet, indem sich der durchtretende Lichtstrahl bei der Untersuchung mittels eines Nicols als polarisiert erwies und zwar, wie dieser Forscher fand, am stärksten in einer Ebene, die senkrecht zu der Fortpflanzungsrichtung des Strahles steht.

Diese Erscheinung zeigt sich auch bei flüssigen Gebilden mit makroskopisch nicht sichtbarer Inhomogenität, tritt also bei den kolloidalen Lösungen auf, während die gewöhnlichen Kristalloidlösungen den durchtretenden Lichtstrahl nicht polarisieren, also „optisch leer" sind.

Die Theorie dieses Vorganges wurde durch Lord RAYLEIGH[5] festgestellt. Fällt eine Welle natürlichen Lichtes in ein Medium, in welchem isolierende Kugeln verteilt sind, deren Dimensionen verschwindend klein gegen die Wellenlängen des Lichtes sind, so wird das Licht zerstreut und in allen Punkten der durch das Zentrum der Kugel senkrecht zum einfallenden Strahl gelegenen Ebene vollständig polarisiert, wobei die bevorzugte Schwingungsrichtung senkrecht zum Primärstrahle ist. Wie ferner SORET[6] bewiesen hat, ist die Polarisation nur bei einmal diffus zerstreutem Licht total, während bei mehrfacher Zerstreuung an anderen Kugeln durch die Komponenten des sekundär zerstreuten Lichtes die Totalität der Polarisation verhindert wird.

Da die getrübten Medien ihre Inhomogenität durch diesen einfachen Versuch deutlich erkennen lassen, war es naheliegend, die kolloidalen Lösungen, bei welchen die makroskopische und auch mikroskopische Prüfung auf Heterogenität versagte, mittels dieses empfindlichen Mittels hierauf zu prüfen, und tatsächlich haben zahlreiche Arbeiten das Gelingen des TYNDALLschen Versuches bei Kolloiden erwiesen. So beobachteten H. PICTON und S. E. LINDER,[7] daß alle Metallsulfidsole, ferner die kolloidalen Lösungen von Ferrihydroxyd, Aluminiumhydroxyd und Kieselsäure sowie auch Stärke, Zellulose und Kongorot in Lösung das TYNDALLsche Phänomen zeigen. G. BREDIG[8] stellte dasselbe bezüglich der durch Zerstäubung gewonnenen Sole von Gold, Platin und Silber fest. T. KÖRNER[9] beobachtete es bei Gerbstofflösungen (Quebrachoextrakt).

A. J. A. PRANGE[10] konnte hingegen bei der Untersuchung des durch kolloidale

[1] Ann. **301.** 29—54. 1898. — [2] „Anorganische Fermente." p. 27. — [3] Journ. Chem. Soc. **61.** 137—147. 1892. — [4] Cambridge Phil. Soc. Proc. 1869. II. 136—140; Proc. Roy. Soc. London. **17.** 223—233. 1869; Proc. Roy. Inst. **6.** 365—376. 1871. — [5] Phil. Mag. (4) **41.** 270—288, 447—454. 1871; (5) **12.** 81. 1881. — [6] Arch. de sciences Genève. **20.** 429. 1888. — [7] Journ. Chem. Soc. **61.** 148—172. 1892. — [8] Z. angew. Ch. 1898. 951; „Anorganische Fermente." p. 27. — [9] Unveröffentlichte Privatmitteilung. — [10] Rec. Trav. chim. Pays-Bas. **9.** 121—133. 1890.

Silberlösung tretenden Lichtstrahles keine Polarisation feststellen. Dieses widersprechende Resultat erklärten K. STOECKL und L. VANINO [1] folgendermaßen. Wenn das Teilchen, an welchen das Licht reflektiert wird, metallisch ist, so tritt nicht lineare, sondern elliptische Polarisation auf und falls sich die Vibrationsellipse sehr dem Kreise nähert, so zeigen sich beim Drehen des analysierenden Nicols nur sehr geringe oder gar keine Helligkeitsunterschiede, so daß es den Anschein hat, als sei das Licht gar nicht polarisiert. STOECKL und VANINO konnten auch dieser Theorie entsprechend beim Silbersol elliptische Polarisation des Lichtes wahrnehmen.

Die große Empfindlichkeit des TYNDALLschen Experimentes läßt jedoch dem Bedenken Raum, ob Medien, die keine feinen Teilchen einschließen und Kristalloidlösungen tatsächlich „optisch leer" sind, denn nur in diesem Falle ist die diffuse Zerstreuung und Polarisation des Lichtes durch kolloidale Lösungen beweiskräftig für die Heterogenität dieser Gebilde.

Nun hatte A. LALLEMAND [2] beobachtet, daß ein Lichtbündel, welches durch sorgfältigst destillierte Flüssigkeiten gesandt wurde (z. B. Wasser, Salzsäure, Schwefelkohlenstoff, Kohlenwasserstoffe), in diesen Medien stets sichtbar ist, also schwach diffus zerstreut wird und J. L. SORET,[3] welcher diese Arbeiten verfolgte, schrieb den feinen Teilchen, welche trotz sorgfältigster Reinigung in den Flüssigkeiten vorhanden sind, diesen Einfluß zu, indem er betonte, wie schwer, wenn nicht beinahe unmöglich, die Herstellung von absolut teilchenfreiem Wasser sei.

W. SPRING [4] stellte zunächst fest, daß weder durch sorgfältige Destillation, noch durch Filtration optisch leere Flüssigkeiten erzielt werden können und daß eine vollständige Klärung nur durch Niederreißung der feinen Teilchen mittels eines in der Flüssigkeit entstehenden Niederschlages bei vollkommenem Ausschluß der Luft (also in einem geschlossenen Gefäße) bewirkt werden könne. Als solche Niederschläge wurden mit Erfolg die Hydroxyde von Eisen, Aluminium und Zink verwendet, welche aus zugefügten verdünnten Lösungen der Chloride durch die äquivalente Menge Kalilauge ausgefällt wurden, oder noch besser die Hydrogele dieser Hydroxyde, welche aus zugesetztem Sol durch Elektrolytwirkung ausfallen. Die über dem Koagulum stehende Flüssigkeit ist nach völligem Absatz desselben tatsächlich optisch leer.

Auf Grund dieser Ergebnisse, daß Medien, welche den intensiven Lichtstrahl nicht diffus zerstreuen, nur durch derartige sorgfältige Reinigung erhalten werden können, haben verschiedene Forscher dem Gelingen des TYNDALL-Versuches die Beweiskraft für Inhomogenität der kolloidalen Lösungen überhaupt abgesprochen. Nach ZSIGMONDY [5] können schon ganz geringe Mengen verunreinigender Körper Polarisation des Lichtstrahles bewirken; auch KONOWALOW [6] nimmt an, daß der überall vorhandene feinste Staub die diffuse Zerstreuung in Hydrosolen verursache.

Die Fortsetzung der Experimentaluntersuchungen SPRINGS [7] haben jedoch weitere wichtige Einblicke in das Gebiet der Erscheinungen beim Durchgang des Lichtes durch Lösungen ergeben. Es zeigte sich, daß die Lösungen von Alkali- und Erdalkalisalzen tatsächlich optisch leer sind, während die neutralen Lösungen der Salze des Aluminiums, Chroms, Eisens, Kupfers, Quecksilbers und Bleis und zwar speziell die der Chloride stets diffuse Lichtzerstreuung zeigen. Der Grund hierfür muß darin liegen, daß durch Hydrolyse ein Hydrosol des betreffenden Hydroxyds entsteht, welches die Inhomogenität verursacht, was daraus hervorgeht, daß bei Zufügung einer geringen Menge freier Säure die Zerstreuung des Lichtes verschwindet. Weiter wurden die bekannteren kolloidalen Lösungen (Sulfide, Hydr-

[1] Z. phys. Ch. **30**. 98—112. 1899. — [2] C. rend. **69**. 189. 1869. — [3] C. rend. **69**. 1192. 1869. — [4] Bull. Acad. roy. Belg. (3) **37**. 174—191. 1899. — [5] Z. phys. Chem. **33**. 63—73. 1900. — [6] Ann. Phys. (4) **10**. 360—392. 1903; **12**. 1160—1164. 1903. — [7] Bull. Acad. roy. Belg. (3) **37**. 300—315. 1899.

oxyde, Kiesel- und Molybdänsäure, Stärke, Farbstoffe) geprüft und die Resultate von PICTON und LINDER bestätigt. Interessant ist es, daß die wäßrige Lösung von Tannin sich als trübes Medium erwies, während die Lösung in Eisessig einen ganz unbedeutenden Lichtkegel zeigte, was mit den Schlüssen, die aus den Ergebnissen der Molekulargewichtsbestimmungen bei diesen Lösungen gezogen werden konnten (vgl. p. 14), völlig übereinstimmt.

Geht man von den Vorstellungen aus, welche aus den verschiedenen Molekulargewichtsbestimmungen in kolloidalen Lösungen entstehen, daß die kolloidal gelösten Körper, falls sie dem RAOULTschen Gesetze folgen, Molekularkomplexe oder große Moleküle enthalten, so bietet sich die Frage, ob das Licht nicht auch an derartigen sehr großen Komplexen oder Molekülen reflektiert und diffus zerstreut werden könne, ebenso wie an den Teilchen einer Suspension.

C. A. LOBRY DE BRUYN [1] verfolgte diesen Gedanken weiter und fand im Unterschied der Molekulargrößen des lösenden und gelösten Körpers eine Ursache für die Polarisation des Lichts beim Durchtritt durch Lösungen. Bei einer Stärkelösung sind die Stärkemoleküle bedeutend größer als die Wassermoleküle, die ersteren wirken daher wie feste, heterogene Teilchen, während bei Salzlösungen, wo diese Differenz geringer ist, eine derartige Wirkung ausbleibt. In einer weiteren Arbeit zeigten C. A. LOBRY DE BRUYN und L. H. WOLFF,[2] daß krystalloide Lösungen von Saccharose, Raffinose und Phosphormolybdänsäure intensive Lichtkegel zeigen. Allerdings muß im letztgenannten Fall auch der Hydrolyse ein Einfluß zugeschrieben werden.

Aus den dargelegten Tatsachen geht hervor, daß das TYNDALLsche Phänomen wohl ein äußerst empfindliches Mittel zur Entdeckung der Heterogenität eines Mediums ist. Da jedoch, wie erörtert wurde, nicht nur mechanische und kolloidale Suspensionen, sondern eine Reihe anderer flüssiger Medien diffuse Lichtzerstreuung und Polarisation zeigen, konnte die wichtige Frage nicht entschieden werden, ob diese optische Erscheinung zu den wesentlichen Erscheinungen der Hydrosole gehört oder nicht.

Dies wurde erst durch die Methode der Sichtbarmachung ultramikroskopischer Teilchen möglich.

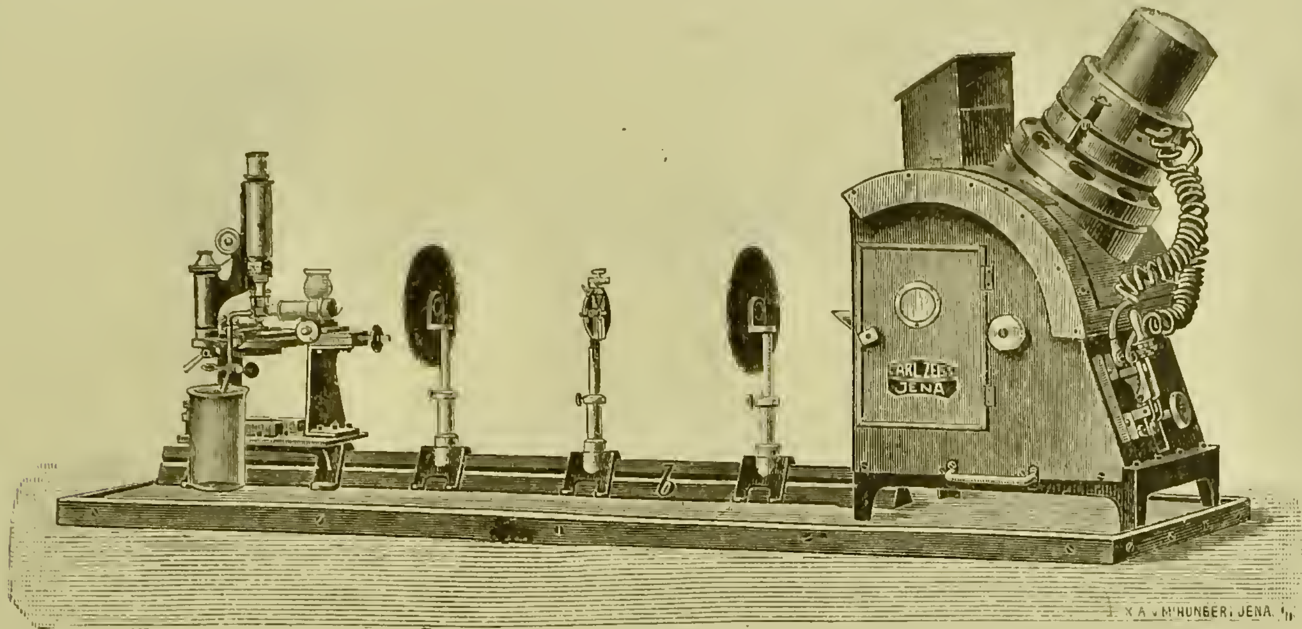
d) Die Ultramikroskopie.[3]

Das Prinzip der von H. SIEDENTOPF und R. ZSIGMONDY [4] erdachten Methode zur Sichtbarmachung ultramikroskopischer Teilchen besteht darin, daß man die Teilchen durch einen starken Lichtstrahl so hell beleuchtet, daß im seitlich abgebeugten Licht Beugungsscheibchen entstehen, welche innerhalb der Grenzen mikroskopischer Sichtbarkeit liegen. Um die Beobachtung des schwächeren abgebeugten Lichtes nicht durch den intensiven beleuchtenden Lichtstrahl zu stören, wird die Beleuchtung senkrecht zur Beobachtungsrichtung gewählt, so daß das Gesichtsfeld möglichst dunkel bleibt, während die Beugungsscheibchen hell erscheinen.

Die Apparatur. — Die Einrichtung zur Beobachtung ultramikroskopischer Teilchen in Flüssigkeiten besteht aus folgenden Teilen.[5] Der ganze Apparat ist auf einer Tischplatte montiert, auf welcher sich eine 1 m lange optische Bank (Figur 1) befindet. Soll Sonnenlicht verwendet werden, so muß dieses mittels eines Uhrwerk-

[1] Rec. Trav. chim. Pays-Bas. **19.** 251—258. 1900. — [2] Rec. Trav. chim. Pays-Bas. **23.** 155—168. 1904. — [3] Ausführliche Angaben über den Apparat und die Methode siehe ZSIGMONDY, Zur Erkenntnis der Kolloide. Jena. 1905; ferner A. COTTON und H. MOUTON, Les Ultramicroscopes et les objets ultramicroscopiques. Paris 1906. — [4] Ann. Phys. (4) **10.** 1—39. 1903. — [5] Die folgenden Angaben sowie die Figuren 1—4 sind der Druckschrift: „Beschreibung der Einrichtungen zur Sichtbarmachung ultramikroskopischer Teilchen“, Carl Zeiß, Jena 1904, entnommen. Auch bei der Firma E. Leitz in Wetzlar sind einfache Ultramikroskope dieses Prinzipes erhältlich.

Heliostaten, welcher im Freien montiert ist, zweckmäßig durch eine Öffnung im Fensterladen oder in der Wand in horizontaler Richtung in den Apparat reflektiert werden. An Stelle des Sonnenlichtes ist in Figur 1 rechts eine selbstregulierende Projektionsbogenlampe auf der Tischplatte montiert. Diese Lampe ist

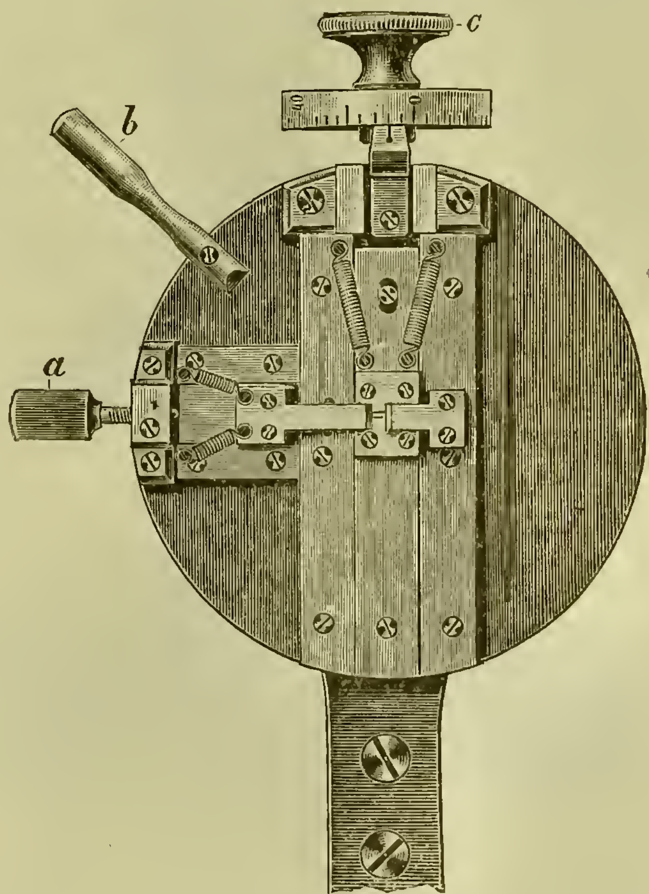


Figur 1.

Einrichtung zur Beobachtung ultramikroskopischer Teilchen in Flüssigkeiten.

so aufgestellt, daß die Achse des schmalen, durch eine vorn aufgesetzte Blende austretenden Lichtbündels parallel zur optischen Bank gerichtet ist.

Etwa 41 cm vom Anfang der optischen Bank ist ein kleines Projektionsobjektiv von 80 mm Brennweite aufgesetzt, welches zur Abhaltung von Seitenlicht von einem runden Blechschirm umgeben ist. Dieses Objektiv muß chromatisch und sphärisch korrigiert sein, seine Frontseite ist nach dem Mikroskop zu gerichtet.



Figur 2.

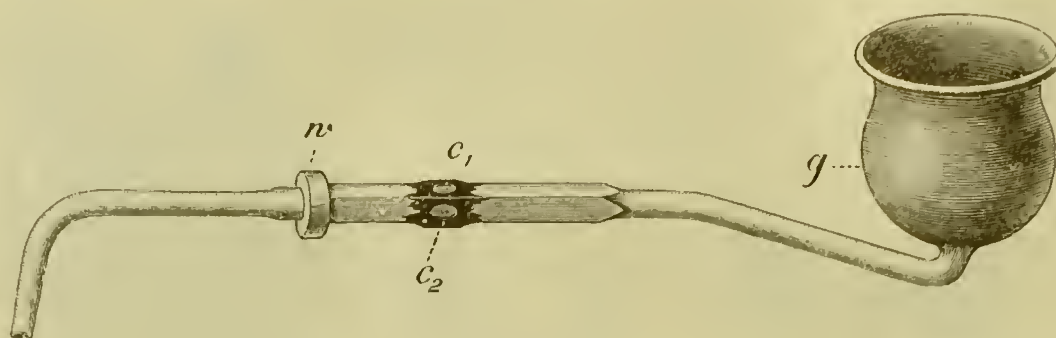
Präzisionsspaltkopf.

Es folgt nun der Präzisionsspaltkopf (Figur 2); er hat den Zweck, einerseits ein meßbar veränderliches, erleuchtetes Volumen im Präparat zu erzeugen, andererseits die Tiefe dieses Volumens möglichst sorgfältig der Sehtiefe des zur Beobachtung benutzten Mikroskopobjektivs anzupassen, so daß nur die in der Einstellungsschicht liegenden Teilchen, welche scharf abgebildet werden können, beleuchtet werden. Zu diesem Zwecke ist die Verschiebung der horizontal liegenden Spaltbacken an einer geteilten Trommel *c* (in Figur 2) abzulesen. Eine ganze Umdrehung der Trommel öffnet den Spalt um $^1/_2$ mm, der Trommelumfang selbst ist in 50 Teile geteilt, so daß die Spaltbreite bei Drehung der Trommel um einen Teilstrich um $^1/_{100}$ mm geöffnet wird. Die günstigste Spaltbreite liegt gewöhnlich zwischen $^1/_{10}$—$^4/_{10}$ mm.

Am Spaltkopf sind ferner zwei vertikal stehende Spaltbacken sichtbar, von denen die eine durch die Schraube *a* bewegt werden kann. Diese Backen begrenzen die Länge des Spaltes. Der ganze Spaltkopf kann durch Drehung am Griffe *b* um 90^0 gedreht werden, so daß der durch die Trommel dimensionierte Spalt vertikal gestellt werden kann.

Er wird auf der optischen Bank soweit verschoben, bis das oben erwähnte Projektionsobjektiv auf dem Spalte ein reelles Bild der Lichtquelle entwirft.

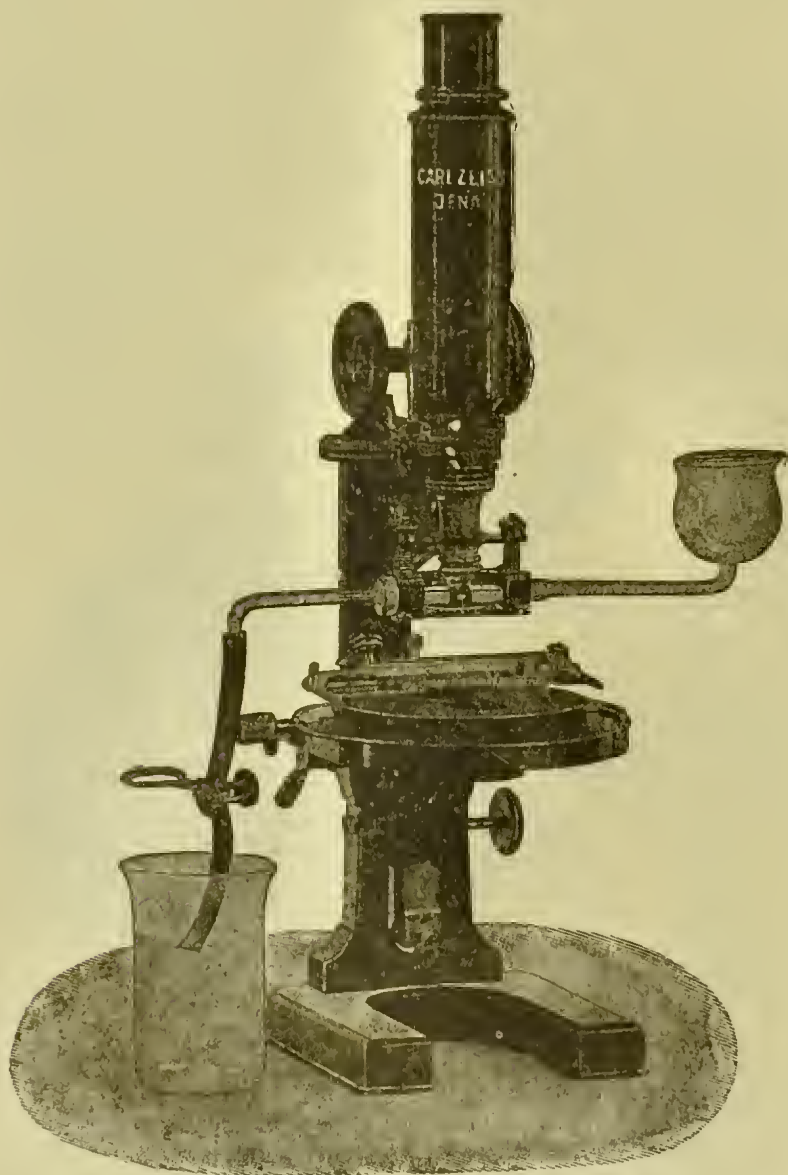
Ein nun folgendes zweites Projektionsobjektiv (in Figur 1) hat die Aufgabe, das Bild des Spaltes in der Bildebene des Mikroskopobjektivs zu entwerfen. Dieses Objektiv hat 55 mm Brennweite und wird in einem Abstande von etwa



Figur 3.
Küvette mit Quarzfenstern.

14 cm vom Spalt mit der Frontseite nach dem Mikroskop zu aufgestellt. Es entwirft in dieser Stellung ein reelles, etwa $1^1/_2$ fach verkleinertes Bild des Spaltes in ca. 90 mm Entfernung von der Linse.

Am Ende der optischen Bank wird das Mikroskopstativ montiert; auf der Grundplatte ist einerseits mittels der Stativklemme das Mikroskopstativ befestigt, andererseits der Kreuzschlitten festgeschraubt. Letzterer trägt das zur Beleuchtung dienende Mikroskopobjektiv, welches mittels zwei Schrauben, von denen in Figur 1 nur eine sichtbar ist, gegen das zur Beobachtung dienende Objektiv horizontal verschoben und zentriert werden kann.



Figur 4.
Mikroskop mit Trichterrohr und Küvette.

Die zu untersuchende Flüssigkeit wird in einer Küvette mit zwei Quarzfenstern (Figur 3) c_1 und c_2 unter das Mikroskop gebracht. Das eine Fenster muß der Lichtquelle zugekehrt, das andere parallel der Frontlinse des Objektivs sein.

Die Einrichtung des Mikroskops mit der Beobachtungsküvette ist in Figur 4 ersichtlich. Die Küvette ist mittels Gummischläuchen einerseits mit dem Zuflußtrichter, andererseits mit dem Abflußrohr verbunden. An das Objektiv des Mikroskops ist sie mittels eines besonderen Halters festgehalten, indem sie durch die in der Figur ersichtlichen Schrauben so weit an die Frontlinse des Objektivs angezogen wird, daß ihr oberes Quarzfenster etwa $^2/_{10}$ mm von der Linse absteht. Vor der Untersuchung wird durch Einspritzen von Wasser eine Wasserimmersion hergestellt.

Außer dieser Beleuchtungsmethode, bei welcher die Achse des Beleuchtungsbildes senkrecht auf der des mikroskopischen Bildes steht, hat Siedentopf eine einfache Dunkelfeldbeleuchtung zur Beobachtung ultramikroskopischer Teilchen

zwischen Objektträger und Deckglas konstruiert, bei der Beleuchtungsbild und mikroskopisches Bild eine gemeinsame optische Achse haben. Diese Methode beruht darauf, daß an Stelle des ABBEschen Kondensors eines Mikroskops ein Beleuchtungsobjektiv eingesetzt wird, welches das Bild der Lichtquelle in die Präparatebene projiziert. Eine präzise Dunkelfeldbeleuchtung verlangt nun, daß von diesen das Objekt beleuchtenden Strahlen keiner durch das Beobachtungsobjektiv hindurch ins Auge gelangt. Dies wird erzielt, indem man nach dem Vorgange ABBEs ein Objektiv höherer Apertur durch Abschleifen der Frontlinse und Schwärzen der entstehenden Planfläche so weit abblendet, daß in dieses Beobachtungsobjektiv nur noch Strahlen von den Aperturen 0,25—0,65 treten können. Das Beleuchtungsobjektiv hingegen muß einen zentralen Beleuchtungskegel von der Apertur 0 bis etwa 0,25 liefern, so daß die aus ihm austretenden Strahlen an der abgeschliffenen Fläche der Frontlinse absorbiert werden.

Diese einfache Apparatur gestattet es, in folgender Weise ultramikroskopische Untersuchungen von Objekten durchzuführen. Das Bild der Lichtquelle (Sonnenlicht oder Bogenlicht) wird durch Einstellung des Mikroskopspiegels und des in einer Zentriervorrichtung unter dem Mikroskoptisch angebrachten Beleuchtungsobjektivs genau in die Objektebene projiziert. Das zu beobachtende Präparat muß auf einen sehr dünnen Objektträger von wenigen Zehntelmillimeter Stärke gebracht werden. Die Beobachtung geschieht mittels des nach oben angegebenen Prinzipien abgeblendeten Beobachtungsobjektivs.

In jüngster Zeit hat die Wiener Firma C. REICHERT einen Spiegelkondensor für ultramikroskopische Beobachtungen in den Handel gebracht, welcher nach ähnlichen Überlegungen konstruiert ist, wie die zuletzt beschriebene Einrichtung.[1]

Ultramikroskopie kolloidaler Lösungen. — Mittels der ultramikroskopischen Beleuchtungsmethode ist es möglich, die Existenz von Teilchen bis zu einer Lineardimension von 5 $\mu\mu$ zu erkennen, wodurch man in der Lage ist, über die Konstitution der kolloidalen Lösungen sehr wichtige Aufschlüsse zu erhalten.

Im allgemeinen treten bei der ultramikroskopischen Untersuchung von Medien folgende Erscheinungen auf. Bei optisch leeren Flüssigkeiten, die sorgfältigst nach den früher dargelegten Prinzipien hergestellt wurden, bleibt das Gesichtsfeld dunkel. Bei Hydrosolen tritt in jedem Falle ein intensiver Lichtkegel auf, der sich bei starker Verdünnung der Flüssigkeit entweder in deutlich sichtbare helle Einzelteilchen auflöst oder, falls die Teilchen noch kleiner sind, bei zunehmender Verdünnung allmählich verschwindet. In letzterem Falle ist eben die von den Einzelteilchen abgebeugte Lichtmenge zu gering, um dem beobachtenden Auge wahrnehmbar zu sein.

Nach dem Vorschlage von H. SIEDENTOPF werden die im Ultramikroskop bei entsprechender Verdünnung der Flüssigkeit sichtbaren Einzelteilchen als Submikronen, die noch kleineren Teilchen, welche sich wohl durch Entstehung eines Lichtkegels äußern, der jedoch bei der Verdünnung verschwindet, als Amikronen bezeichnet. Sind solche vorhanden, so kann man sie durch Aggregation zu größeren Teilchen, welche durch Zusatz von optisch leeren Fällungsmitteln erzielt wird, sichtbar machen.

Es wurden bisher eine Reihe anorganischer und organischer Sole ultramikroskopisch geprüft und es steht zu erwarten, daß durch weitere Arbeiten dieses Tatsachenmaterial, welches wohl den weitgehendsten Einblick in das Gefüge kolloidaler Lösungen gestattet, wesentlich vermehrt werden dürfte.

Anorganische Kolloide. — Goldhydrosol. — Hierüber liegen sehr ausführliche Untersuchungen von ZSIGMONDY[2] vor, aus denen hervorgeht, daß

[1] Vergl. Österr. Chem. Ztg. **10.** 5—7. 1907; Z. f. Chem. und Ind. der Kolloide. **1.** 274—280. 1907. — [2] „Zur Erkenntnis der Kolloide." Abschnitt VIII; siehe auch derselbe: „Über Kolloid-Chemie", Vortrag. Leipzig 1907.

die durch Reduktion mittels Formaldehyds erhaltenen Goldlösungen in manchen Fällen Submikronen von grüner oder gelber Farbe erkennen lassen, in anderen Fällen jedoch Amikronen enthalten, die einen kaum mehr wahrnehmbaren Lichtkegel hervorrufen. Zwischen diesen Größen wurden bei verschiedenen Goldlösungen eine Reihe von Übergängen beobachtet. Ähnliche Ergebnisse zeigten sich bei dem durch elektrische Zerstäubung erhaltenen Goldhydrosol.

Goldrubinglas. — Auch bei diesem konnten die verschiedensten Größenordnungen der ultramikroskopischen Teilchen beobachtet werden. Farbloses Rubinglas dürfte das Gold in kristalloider Lösung oder als amikroskopische Keime enthalten, während angelaufenes gutes Goldrubinglas in der Hauptsache grüne submikroskopische Einzelteilchen aufweist.

Silberhydrosol. — Die nach Bredig durch Zerstäubung oder nach Carey Lea durch Reduktion hergestellte kolloidale Silberlösung zeigt verschiedenfarbige, lebhaft bewegliche Submikronen.

Platinhydrosol. — Es sind verschieden große, grauweiß gefärbte Einzelteilchen zu beobachten.

Eisenhydroxydsol. — Der ultramikroskopische Befund läßt erkennen, daß sehr wahrscheinlich Amikronen enthalten sind; es tritt ein sehr intensiver, bläulicher Lichtkegel auf, der bei der Verdünnung schwächer wird.

Jodsilberhydrosol. — Es zeigen sich äußerst zahlreiche Einzelteilchen.

Außer den eben erwähnten Untersuchungen Zsigmondys wurden neuerdings von W. Biltz[1] die folgenden ultramikroskopischen Beobachtungen anderer anorganischer Kolloide veröffentlicht.

Metallhydroxydhydrosole. — Die kolloidalen Lösungen von Chromoxyd, Aluminiumoxyd, Eisenoxyd, Kieselsäure, Zirkonoxyd, Vanadinpentoxyd usw. erwiesen sich im wesentlichen als aus Amikronen bestehende Gebilde, die ultramikroskopisch erkennbaren Teilchen stehen an Zahl zu der Konzentration der untersuchten Lösungen in meist ganz untergeordnetem Verhältnisse.

Derselbe Forscher hat ferner die Abhängigkeit der ultramikroskopischen Beschaffenheit der Sole von ihrer Bereitungsweise geprüft und hierbei im allgemeinen die Tatsache erwiesen, daß die kolloidalen Lösungen um so homogener (also ärmer an ultramikroskopischen Teilchen) sind, in je geringerer Konzentration sie ursprünglich hergestellt wurden.

Wurden z. B. Antimonsulfidhydrosole aus verschieden konzentrierten Brechweinsteinlösungen hergestellt und nachher so verdünnt, daß in bezug auf Sb_2S_3 gleich konzentrierte Lösungen entstanden, so erwiesen sich die aus verdünnteren Anfangslösungen erhaltenen Verdünnungen weitaus ärmer an sichtbaren Teilchen, als die aus konzentrierten Stammlösungen bereiteten.

Farbstoffe. — Nach E. Raehlmann[2] zeigen die kolloidalen Lösungen von Preußischblau und Karmin, ferner die Lösungen von Naphtholgelb und Methylviolett ultramikroskopische Teilchen. — L. Michaelis[3] teilt die Farbstoffe nach den Ergebnissen seiner Untersuchungen in optisch total auflösbare, die noch bei stärkster Verdünnung Submikronen erkennen lassen (Indulin, Anilinblau, verdünnte Lösung von Fuchsin in Kochsalzlösung usw.); ferner in partiell auflösbare, die erst bei gewissen Konzentrationen Einzelteilchen zeigen (Fuchsin, Kapriblau und Methylviolett in Wasser); endlich unauflösbare, jedoch fluoreszierende Farbstoffe (Fluorescein, Methylenblau usw.), deren optische Inhomogenität mittels des Ultramikroskops absolut nicht mehr auflösbar ist. — Zsigmondy beobachtete in einer Lösung des Karminfarbstoffes in Wasser viele kleinere Teile.

Organische Kolloide. — Much, Römer und Siebert[4] haben zahlreiche Eiweißstoffe, Albumosen, ferner Gelatine- und Agarlösungen ultramikro-

[1] Nachr. d. k. Gesellsch. d. Wiss. zu Göttingen. 1906. Heft 2. 1—16. — [2] Ber. d. D. physik. Ges. **5.** 330—339. 1903. — [3] Virch. Arch. **179.** 195—208. 1905. — [4] Zeitschr. f. diät. u. phys. Therap. **8.** 19, 94. 1904.

skopisch geprüft und fanden bei sämtlichen Lösungen Submikronen. Um einen zahlenmäßigen Ausdruck für die Menge ultramikrospischer Teilchen zu gewinnen, verdünnten sie die untersuchte Lösung stets so weit, daß im Gesichtsfeld des Apparates 3—4 Teilchen erscheinen und bezeichnen diese Verdünnung als Ultrawert, welcher sich für verschiedene Kolloide als ziemlich differierend erwies. — RAEHLMANN[1] beobachtete in Glykogenlösungen sowie in eiweißhaltigem Harn zahlreiche Teilchen. — MICHAELIS[2] fand bei der Untersuchung von Eiweißlösungen, daß wohl ein Teil des Eiweißes im Apparat sichtbar wird, daß aber der andere Anteil amikroskopisch ist und die Erscheinungen verdeckt. Wie auch ZSIGMONDY angibt, entstehen daher bei Eiweißlösungen leicht Komplikationen, welche das Ergebnis der Untersuchung dieser Gebilde nicht völlig klar deuten lassen. — W. BILTZ und Z. GATIN-GRUŽEWSKA[3] haben bei der ultramikroskopischen Prüfung eines besonders reinen Glykogenpräparates, das in optisch leerem Wasser gelöst wurde, zahlreiche weiße Submikronen neben einem deutlichen Lichtkegel beobachtet, der bei sehr starker Verdünnung (1:300000) beinahe verschwindet, wobei nur sehr wenige Teilchen sichtbar sind. Wurde Alkohol zugesetzt, so zeigten sich bei steigendem Zusatze immer mehr Teilchen infolge des Zusammenflockens der Amikronen zu Submikronen. — ZSIGMONDY[4] untersuchte eingehend eine Lösung von löslicher Stärke und fand, daß eine 3prozentige durch Kochen hergestellte Lösung nur Amikronen enthält, während nach einiger Zeit bei gewöhnlicher Temperatur eine Opaleszenz auftrat, die sich bei ultramikroskopischer Prüfung als von zahlreichen, lebhaft glänzenden Submikronen, die massiv erfüllt sein dürften, herrührend ergab. Beim Erwärmen dieser opaliszierenden Lösung trat sofort wieder völlige Klärung ein. Gelatinelösung zeigt nach Untersuchungen desselben Forschers je nach der Bereitungsweise entweder kleine frei bewegliche Einzelteilchen oder nur einen homogenen Lichtkegel. —

e) Die Teilchengröße.

Die Frage nach den Dimensionen der in kolloidalen Lösungen vorhandenen Einzelteilchen bot, seitdem der heterogene Charakter dieser Gebilde erkannt wurde, ein naheliegendes hohes Interesse. Solange die Teilchen nicht sichtbar gemacht werden konnten, war es nur möglich, auf Grund theoretischer Betrachtungen zu versuchen, ein Urteil über diese Tatsache zu gewinnen. — BREDIG[5] hatte aus dem negativen Ergebnis seiner mikroskopischen Untersuchung von Goldlösung gefolgert, daß die Teilchen kleiner als 0,14 μ sein müssen, also die Molekulardimension höchstens um etwa das 1000—10000fache übertreffen, da der Durchmesser einer Wasserstoffmolekel nach der kinetischen Gastheorie etwa 0,00016 μ beträgt.

C. A. LOBRY DE BRUYN[6] ermittelte nach folgender Überlegung die Größe der in Pseudolösungen vorhandenen Teilchen. Die kleinsten Teile, welche die Fähigkeit besitzen, zurückgeworfenes Licht zu polarisieren und blauviolette Färbungen auftreten zu lassen, müssen 50 bis 100 mal kleiner sein als die Wellenlänge des Lichts. Daher ist es wahrscheinlich, daß kolloidale Lösungen, welche das Licht polarisieren, Teilchen vom Durchmesser 5—10 $\mu\mu$ (1 $\mu\mu$ = 0,000001 mm) enthalten.

Weitere darauf bezügliche Untersuchungen von F. EHRENHAFT[7] gingen von der Beobachtung der selektiven Absorption von Metallhydrosolen aus, wobei sich ergab, daß die Kolloide für langwellige Strahlen durchlässiger sind, während kurzwellige diffus reflektiert werden. Mit Anwendung der Ergebnisse der elektro-

---

[1] l. c. — [2] l. c. — [3] PFLÜGERS Arch. **105.** 115—120. 1904. — [4] „Zur Erkenntnis der Kolloide." p. 174. — [5] „Anorganische Fermente." p. 20. — [6] Rec. Trav. chim. Pays-Bas. **19.** 251—258. 1900. — [7] Wiener Ber. **112.** 181—209. 1903.

magnetischen Lichttheorie kann nun aus dem Maximum der Absorption auf eine optische Resonanz der Schwingung des einfallenden Strahls mit jener der kleinen eingebetteten Teilchen geschlossen werden, welche Betrachtung es ermöglicht, falls man den kleinen Teilchen Kugelgestalt zuschreibt, nach den Gesetzen der elektrischen Schwingung einer Kugel die Größe dieser Teilchen zu berechnen. Theoretische Erwägungen ergeben für die Größe des Kugelradius a den Ausdruck

$$a = \frac{\sqrt{3}}{4\pi} \cdot \frac{\lambda}{n} ,$$

wobei n der Brechungsexponent von Luft in Wasser, λ die Wellenlänge des Absorptionsmaximums ist, welche experimentell mittels eines Spektrophotometers ermittelt wurde. Da nun

$$\frac{\sqrt{3}}{4\pi n} = 0{,}103$$

so ergibt sich z. B. für Gold, bei dem λ zu 490—520 $\mu\mu$ ermittelt wurde, a zu 49—52,10^{-7}cm; für Platin 48,10^{-7}cm; für Silber 38—48,10^{-7}cm. Diese Größen fallen in die Grenzen, welche die Theorie J. J. Thomsons[1] für die Dimension suspendierter Metallteilchen verlangt, welche das von ihnen diffus reflektierte Licht maximal unter dem Winkel von 120^0 gegen den einfallenden Strahl polarisieren. Daß die Metallhydrosole tatsächlich diese letztere Bedingung erfüllen, wurde von Ehrenhaft experimentell bei den kolloidalen Lösungen von Gold, Silber, Platin und Kupfer beobachtet.

Nach den Ausführungen von F. Pockels[2] und R. Zsigmondy[3] kann man jedoch aus dem Verlauf der Absorptionskurve der Lichtstrahlen keinen Rückschluß auf die Teilchengröße ziehen, insbesondere muß nach der Ansicht Siedentopfs, Zsigmondys u. a. vielen unbekannten Faktoren (Abstand und Gestalt der Teilchen, Substanz des Metalls usw.) eine wesentliche Bedeutung zugemessen werden.

Ein unanfechtbares Urteil über die Teilchengröße konnte erst gewonnen werden, nachdem die Methode der Sichtbarmachung ultramikroskopischer Teilchen zur Größenbestimmung dieser Teile angewendet wurde. Nach Siedentopf und Zsigmondy[4] ergeben die folgenden Betrachtungen ein Urteil über das durchschnittliche Maß der Einzelteilchen. Bestimmt man den Metallgehalt einer kolloidalen Goldlösung, so ergibt sich hieraus die Angabe K für die Masse zerteilten Metalls in der Volumeinheit. Wird nun mittels einer geeigneten Vorrichtung ein im Gesichtsfeld gelegener Teil des Strahlenkegels scharf abgegrenzt, so daß mittels eines Okularmikrometers die Dimensionen desselben gemessen werden können, so läßt sich das Volumen v dieses abgegrenzten, erleuchteten Teiles berechnen. Zählt man hierauf mittels des Ultramikroskops die im Volumen v vorhandenen Einzelteilchen aus und bestimmt ihre Zahl etwa mit n, so sind in der Volumeinheit $\frac{n}{v} = \alpha$ Teilchen, daher ist die Masse eines Teilchens $\frac{K}{\alpha}$. Wird der Einfachheit halber den Goldteilchen Würfelgestalt zugeschrieben, so berechnet sich, wenn s das spezifische Gewicht des Goldes ist, die lineare Dimension des Teilchens zu

$$\sqrt[3]{\frac{K}{s\alpha}} = \sqrt[3]{\frac{Kv}{sn}} .$$

[1] Recent Researches in Elektricity and Magnetism. 1893. p. 437. — [2] Phys. Zeitschr. **5.** 152—156. 1904. — [3] „Zur Erkenntnis der Kolloide.“ p. 104 und Kapitel X. — [4] Ann. Phys. (4) **10.** p. 16—29. 1903.

Durch analoge Betrachtungen läßt sich auch die Ermittlung der Teilchenabstände zur Berechnung der Teilchendimensionen verwenden. Die experimentellen Einzelheiten und Vorsichtsmaßregeln zur sachgemäßen Durchführung dieser Untersuchungen sind ausführlich in den zitierten Arbeiten ZSIGMONDYS beschrieben.

Es möge an dieser Stelle genügen, die bisher auf ultramikroskopischem Wege ermittelten Dimensionen der Teilchen in kolloidalen Lösungen anzuführen.[1]

Gold. — Es haben sich die manigfaltigsten Dimensionen von Amikronen bis zu 6, 32, 75 $\mu\mu$, sogar 130 $\mu\mu$ ergeben. Die violetten und blauen Goldlösungen enthalten im allgemeinen größere Teilchen. Bei Goldhydrosol das durch Zerstäubung erhalten wurde, zeigte sich eine Teilchengröße von 20—80 $\mu\mu$. Lösungen, deren Teilchen die Größe von 60 $\mu\mu$ übersteigen, sind meist unbeständig und flocken leicht aus. Die kleinsten Teilchen lassen sich experimentell nicht mehr sicher messen.

Die überaus ausführlichen Untersuchungen, welche ZSIGMONDY speziell über diesen Gegenstand angestellt hat, sind in seiner mehrfach erwähnten Monographie niedergelegt, auf welche besonders bezüglich der Mannigfaltigkeiten, die sich gelegentlich der Ultramikroskopie der kolloidalen Goldlösungen ergeben haben, verwiesen werden muß. Als allgemeines Ergebnis dieser Forschungen kann festgehalten werden, daß es gelingt, von beinahe optisch leeren, hochroten Goldhydrosolen mit ultramikroskopisch nicht mehr sichtbaren Teilchen bis zu makroskopisch getrübten Zerteilungen mit Teilchen von 1 bis 3 μ Goldlösungen von mannigfaltigster Teilchengröße herzustellen.

Zu erwähnen sind ferner auch neue Beobachtungen R. ZSIGMONDYS,[2] denen zufolge die kleinen Teilchen von kolloidalem Gold in Flüssigkeiten, welche Goldchlorid und ein Reduktionsmittel (z. B. Formaldehyd) enthalten, zu größeren Gebilden heranzuwachsen vermögen. Die Goldteilchen wirken also, ähnlich wie kleine Kriställchen in Salzlösungen, gewissermaßen als Keime und lösen die Bildung des kolloidalen Goldes aus.

Auch L. VANINO und F. HARTL[3] konnten feststellen, daß die Bildung von Goldhydrosol durch Hinzufügung einiger Tropfen fertiger kolloidaler Goldlösung („Impfen") zu frischem Reduktionsgemisch wesentlich beschleunigt wird.

Diese Tatsache ist insbesondere deshalb wichtig, weil sie es gestattet, von den Goldhydrosolen mit amikroskopischen Teilchen ausgehend zu stufenweise immer gröberen Zerteilungen bis zu mechanischen Suspensionen zu gelangen. Es wird hierdurch möglich, ein Urteil über die Zahl und Größe der Amikronen — welche sonst der ultramikroskopischen Beobachtung unzugänglich blieben — zu gewinnen, indem man ein Goldhydrosol, welches Gold in amikroskopischer Zerteilung enthält, frischem Goldreduktionsgemisch zufügt, worauf die Amikronen bis zu ultramikroskopisch sichtbarer Größe heranwachsen. Nach vorläufigen Angaben ZSIGMONDYS hat sich für die Massen der in einigen Goldhydrosolen vorhandenen Amikronen eine Größenordnung von $1—5 \cdot 10^{-16}$ mg, für deren Lineardimensionen etwa 1,7—3 $\mu\mu$ ermitteln lassen.

Es ist bemerkenswert, daß nach den Ergebnissen weiterer, von R. ZSIGMONDY in Gemeinschaft mit A. LOTTERMOSER[4] ausgeführten Versuchen, Amikronen von kolloidaler Goldlösung auch in silberhaltigen Reduktionsgemischen (z. B. ammoniakalischer Silbernitratlösung mit Formaldehyd) zu größeren Teilchen heranwachsen, indem sich an ihnen metallisches Silber ausscheidet. Ebenso hatten G. BREDIG und J. WEINMAYR auf kolloidalen Goldkernen kolloidales Quecksilber aus Sublimatlösungen erzeugt.[5]

[1] Wo nicht anders angegeben nach Untersuchungen ZSIGMONDYS „Zur Erkenntnis der Kolloide". Kap. IX, XIV, XV und XVIII. — [2] Z. phys. Ch. **56**. 63—76. 1906; Z. f. Elektr. **12**. 631—635. 1906. — [3] Ber. **39**. 1696—1700. 1906. — [4] Z. phys. Ch. **56**. 77—82. 1906. — [5] Ann. d. Physik. BOLTZMANN-Festschrift. 841. 1904.

Silber. — Lineardimension 50—77 $\mu\mu$.

Platin. — Die Berechnung der mittleren Teilchengrößen aus den Abständen führt zur Dimension 44 $\mu\mu$.

Jodsilberhydrosol. — Dieses enthält zunächst nur Amikronen, die nach einigen Tagen zu Teilchen zusammentreten, deren ungefähre Masse sich zu 10^{-14} mg ergibt. Die konzentrierteren, nach dem Verfahren von A. LOTTERMOSER [1] hergestellten Hydrosole enthalten Einzelteile von der mittleren Größe 60 $\mu\mu$.

Es ist eine besonders hervorzuhebende Tatsache, welche aus diesen Untersuchungen hervorgeht, daß die Einzelteilchen in verschiedenen Hydrosolen desselben Stoffes sehr verschiedene Größen besitzen, wie ZSIGMONDY bezüglich des kolloidalen Goldes ausführlich dargelegt hat. Dieser Befund stimmt mit der weit älteren Ansicht der englischen Forscher H. PICTON und S. E. LINDER [2] überein, welche auf Grund mikroskopischer Beobachtung und des TYNDALLschen Experiments festgestellt hatten, daß die kolloidalen Lösungen des Arsensulfids verschieden große Teilchen enthalten. Eine Modifikation α ließ unter dem Mikroskop Teile erkennen, die Lösung β jedoch nicht mehr, zeigte aber das TYNDALL-Phänomen; die Modifikation γ hinterläßt bei der Filtration durch ein Tonfilter die festen Anteile von As_2S_3; die Art δ endlich ließ sich unverändert durch Ton filtrieren.

4. Verhalten bei der Filtration.

Enge zusammenhängend mit der Frage nach der Teilchengröße der kolloidalen Lösungen ist jene nach ihrer Filtrierbarkeit durch poröse Scheidewände, denn sind die Einzelteilchen größer als die Poren des Filters, so werden sie zurückgehalten, während sie andernfalls ungehindert durchtreten können.

Alle Hydrosole sind, wenn auch in manchen Fällen langsam, unverändert durch Papierfilter filtrierbar. In bezug auf Filtration durch Tonplatten wurde im vorigen Abschnitt erwähnt, daß die Lösung von As_2S_3 unverändert filtrierbar ist. BREDIG [3] filtrierte das durch Zerstäubung erhaltene Goldhydrosol durch die PUKALLsche Zelle, wobei nur die ersten Anteile durch Absorption Gold abschieden, während die weitere Lösung filtrierbar war. ZSIGMONDY [4] filtrierte Goldlösungen durch eine Filterkerze (nach MAASSEN oder CHAMBERLAND) und durch ein PUKALLsches Ballonfilter, wobei Teilchen von 30 $\mu\mu$ glatt durchgingen, insbesondere bei Gegenwart von Eiweiß. Reine Goldhydrosole scheiden an der Oberfläche der Filter durch Adsorption festes Gold aus, das allmählich die Poren verlegt, so daß die Filtrate allmählich farblos and arm an Teilchen werden, während sich die letzteren in der Außenflüssigkeit anreichern.

Um die Teilchengröße von kolloidal gelöstem Silber zu ermitteln, versuchte C. BARUS,[5] dieses durch poröse Membranen durchzupressen und die Porenweite jenes Filters zu ermitteln, durch welches das Sol eben noch unverändert durchgeht. Zur Ermittelung der Porenweite der verwendeten Membran wurde diese mit Wasser getränkt und der Druck gemessen, vermittels dessen durch ihre Poren Luft in Wasser gepreßt werden konnte. Auf Grund physikalischer Überlegungen läßt sich, wenn dieser gemessene Druck mit der Oberflächenspannung des Wassers in Beziehung gebracht wird, der Durchmesser der Filteröffnungen berechnen. In einem Falle wurde dieser Durchmesserwert für eine Membran, durch die sich ein bestimmtes Silberhydrosol eben noch pressen ließ, zu 36 $\mu\mu$ berechnet, so daß die Teilchengröße für dieses Sol etwas unter dieser Grenze lag. Diese Angabe stimmt mit der durch direkte ultramikroskopische Messung ermittelten oben angegebenen Größenordnung für Silbersolteilchen annähernd überein.

[1] J. prakt. Ch. (2) **68**. 341—343. 1903. — [2] Journ. Chem. Soc. **61**. 148—172. 1892. — [3] Anorganische Fermente. p. 27. — [4] Zur Erkenntnis der Kolloide. Kap. XIII. — [5] Sill. Am. Journ. (3) **48**. 51—54. 1895.

In jüngster Zeit hat H. BECHHOLD[1] interessante Versuche angestellt, welche darauf ausgingen, durch passende Wahl von Filtern bezw. ihrer Porenweite Kolloidteilchen von flüssigen Medien oder auch von Kristalloiden durch Filtration abzusondern. Es dienten hierzu Filter, welche aus Filtrierpapier, Geweben, Drahtnetzen u. dgl. durch Imprägnation mit Gallerten verschiedener Konzentration in geeigneter Weise erhalten wurden. Vermittels solcher Filter konnten anorganische Hydrosole, wie Arsensulfid, Eisenoxyd, vom Lösungsmittel getrennt werden, ferner gelang es, Eiweiß- und Hämoglobinlösungen durch Filtration einzudicken, während das Filtrat eiweißfrei blieb.

Da sich nun durch Änderung der Konzentration jener Gallerte, die zur Imprägnation der Filter verwendet wurde, deren Dichte und Porenweite willkürlich abändern läßt, konnten die der Filtration unterworfenen Sole bezüglich ihrer Teilchengröße unterschieden werden. Es ergab sich z. B., nach abnehmender Teilchengröße angeordnet, folgende Reihe kolloidaler Lösungen:

> Berlinerblau, Platinhydrosol nach BREDIG, Eisenoxyd, Kasein, Arsensulfid, Gold (nach ZSIGMONDY mit Teilchen von etwa 40 $\mu\mu$), Gelatine, Wismutoxyd nach PAAL, Gold (Teilchen von etwa 1—4 $\mu\mu$), Hämoglobin, Silber nach PAAL, Serumalbumin, Diphtherietoxin, Collargol, Hämatin, Protalbumosen, Kieselsäure, Deuteroalbumosen, Dextrin.

Diese Reihe stimmt mit den Ergebnissen der ultramikroskopischen Untersuchungen im allgemeinen gut überein.

Derartige Filter können in zweiter Linie auch dazu benutzt werden, Gemenge von kolloidalen Lösungen mit verschiedener Teilchengröße zu sondern, also gewissermaßen eine *fraktionierte Filtration* von Kolloiden zu bewerkstelligen. So z. B. konnten die Albumosen des Peptons WITTE mittels verschieden dichter Filter in verschiedene Albumosenfraktionen zerlegt werden, ebenso konnten Gemenge von Lysargin (kolloidalem Silber) und Hämoglobin in ihre Bestandteile zerlegt werden.

Im allgemeinen können die Ergebnisse der Filtrationsversuche, denen kolloidale Sole unterworfen wurden, in folgendem zusammengefaßt werden.

Es ist für deren Erfolg in erster Linie die Größe der Filterporen gegenüber jener der Kolloidteilchen maßgebend, doch dürfen folgende Tatsachen nicht außer acht gelassen werden.

Einerseits enthalten, worauf ZSIGMONDY[2] hinweist, im allgemeinen die einzelnen Filter selbst Poren von sehr verschiedener Weite, so daß z. B. bei der Filtration von Goldhydrosol durch eine CHAMBERLAND-Kerze Goldteilchen durch einzelne größere Poren durchtreten, während die Mehrzahl von Teilchen gleicher Größenordnung die anderen Poren nicht zu passieren vermögen. Derartige Verschiedenheiten der Porenweite kann man, wie es scheint, allerdings nach dem Verfahren, welches BECHHOLD angegeben hat, umgehen.

Andererseits treten jedoch vielfach Absorptions- und Adhäsionserscheinungen zwischen der Filtersubstanz und der kolloidalen Lösung auf, denen es zuzuschreiben ist, daß die ersten Anteile des Sols gut filtrierbar sein können, während späterhin die Filtration immer langsamer vor sich geht und endlich überhaupt aufhören kann. Auf derartige Absorptionserscheinungen deuten die bereits erwähnten Beobachtungen BREDIGS und ZSIGMONDYS, denen zufolge bei der Filtration von kolloidalen Goldlösungen durch Tonzellen auf deren Oberfläche Anteile von Gold zurückbleiben. Auch BECHHOLD stellte im Verlaufe seiner Filtrationsversuche fest, daß z. B. Lösungen von Lab, Arachnolysin (Gift der Kreuzspinne) u. a. m. Gelatinefilter nicht zu passieren vermögen, jedoch nicht etwa wegen der Größe ihrer Teilchen, sondern weil das Filtermaterial sie bindet.

---

[1] Vortr. 78. Vers. d. Naturf. u. Ärzte. Stuttg. 1906; Ref.: Z. f. Elektr. **12.** Nr. 42. 1906; Vortr. 14. Vers. D. Bunsen-Ges. Hamburg. 1907; Ref.: Chem. Ztg. **31.** 541. 1907. —
[2] „Zur Erkenntnis der Kolloide". Kap. XIII. „Filtrierversuche".

5. Die Molekularbewegung.

Der englische Botaniker R. BROWN[1] entdeckte mittels des Mikroskrops eine eigentümliche, zitternde Bewegung feiner, in Wasser suspendierter Teilchen, welche nach ihm als BROWNsche Molekularbewegung bezeichnet wird. Sie äußert sich in einer unregelmäßigen, vibrierenden Zickzackbewegung mikroskopisch kleiner Körperchen, die erst nach längerer Zeit zur Ruhe kommt.

In der Folge wurden ähnliche Bewegungserscheinungen in zahlreichen Fällen beobachtet und beschrieben, es wurden ferner Versuche angestellt, um die Bedingungen des Auftretens dieses Phänomens wie auch die Ursachen desselben kennen zu lernen. Indes erwiesen sich die älteren experimentellen Arbeiten sowie auch die meisten verschiedenartigen theoretischen Ansichten nicht als geeignet, die Frage nach dem Wesen der BROWNschen Bewegungserscheinungen unzweideutig aufzuklären.

Von einigen dieser älteren Arbeiten, soweit sie außer Erklärungsversuchen experimentelle Tatsachen über die in Rede stehende Erscheinung bringen, möge zunächst die Rede sein.

REGNAULD[2] fand, daß in Flüssigkeit suspendierte Kügelchen von 0,00025 mm Radius eine Wegstrecke von 0,0025 mm zurücklegen und erklärte die Erscheinung durch die einseitige Erwärmung der festen Teilchen infolge der Bestrahlung durch den Spiegel des Mikroskops, wobei das Licht durch Absorption an der Oberfläche der Partikelchen in Wärme umgesetzt wird, so daß feine Strömungen entstehen, welche die Bewegung der Teilchen bewirken. Tatsächlich erschien die Bewegung durch Einschaltung eines dunklen Glases verlangsamt. WIENER[3] konnte jedoch keinerlei Einfluß der Erwärmung auf die Lebhaftigkeit der Bewegung finden und nimmt als deren Ursache einen inneren, dem Flüssigkeitszustande eigentümlichen Bewegungszustand an, der direkt nicht wahrnehmbar ist, sich aber indirekt in der Molekularbewegung feiner Teilchen äußert. EXNER[4] setzte diese Untersuchungen fort und fand, daß die Viskosität der Flüssigkeit die Bewegung wesentlich beeinträchtigt, daß Licht und Wärme die zurückgelegten Wege der Teilchen vergrößern, daß ferner die Bewegung mit Zunahme des Volumens der Körperchen rasch abnimmt und endlich, daß die Molekularbewegung imstande ist, Arbeit zu leisten, indem sie die feste Masse in der Flüssigkeit entgegen der Wirkung der Schwere in beträchtliche Höhe transportiert. RENARD[5] beobachtete die Bewegung bei Bleiweiß, Kupferoxyd, Berlinerblau, auch bei Flüssigkeitsemulsionen und Gasblasen; er nimmt zur Erklärung der Erscheinung einen inneren Bewegungszustand der Flüssigkeit an.

F. SCHULZE[6] konstatierte bei trüben oder opalisierenden Flüssigkeiten mittels des Mikroskops feine, amorphe Teilchen, die Molekularbewegung zeigten. Durch geringe Mengen Alaun, Kalk, Säuren, welche zugefügt wurden, traten die festen Partikelchen zusammen und die Bewegung hörte auf. — C. FUCHS[7] bezeichnete die BROWNsche Bewegung als „Scheinanziehungen und Scheinabstoßungen zwischen suspendierten Teilen“ und führte sie darauf zurück, daß sich die festen Teilchen mit Mänteln verdichteter und verdünnter Flüssigkeit umgeben, wodurch die Wechselwirkung hervorgerufen werde.

W. RAMSAY[8] suchte die Ursache der Molekularbewegung auf Stöße der Flüssigkeitsmoleküle gegen die schwebenden festen Teilchen zurückzuführen, gelangt also zu ähnlichen Annahmen, wie sie in neuerer Zeit zur Erklärung dieses

[1] Edinb. New. Phil. Journ. **5.** 358. 1828; **8.** 41. 1830; Phil. Mag. **4.** 101. 1828; **6.** 161. 1829. — [2] J. d. pharm. (3) **34.** 141. 1857. — [3] Ann. Phys. (2) **118.** 85. 1863. — [4] Wien. Akad. Ber. **56.** II. 116. 1867. — [5] Jahresber. für Chemie. 1874. p. 60. — [6] Ann. Phys. (2) **129.** 366. 1867; Zeitschr. f. Chem. 1867. 158. — [7] Rep. d. Phys. **25.** 735—742. 1889. — [8] Chem. New. **65.** 90—91. 1892.

Phänomens vielfach gemacht werden. Er fand experimentell, daß Teilchen von $2{,}8 \cdot 10^{-12}$ g eine Bewegung mit einer Geschwindigkeit von $1{,}4 \cdot 10^{-4} \frac{\text{cm}}{\text{sek.}}$ ausführen. Da nun die Masse eines derartigen Teilchens die einem Wassermolekül theoretisch zugeschriebene Masse etwa 100 Billionen mal übertrifft, so muß, um die oben gegebene Erklärung zulässig erscheinen zu lassen, außerdem angenommen werden, daß die Wassermoleküle in der Form sehr großer Komplexe zur Wirkung gelangen. Um auf Grund dieser Hypothese auch die experimentell vielfach festgestellte Tatsache zu erklären, daß ein Elektrolytzusatz die Molekularbewegung aufhebt, nahm RAMSAY weiter an, daß die Ionen der zugefügten Elektrolyte eine eigenartige Aufspaltung der großen Molekülkomplexe verursachen sollen, wodurch kleinere Komplexe entstehen, die keine wirksamen Stöße auf die festen Teilchen ausüben können.

Nach G. QUINCKE[1] ist die BROWNsche Bewegung, die sich besonders gut bei frisch hergestellten Trübungen anorganischer fester Körper erkennen läßt, die Folge einer in kurzen Zwischenräumen auftretenden periodischen Ausbreitung an der Oberfläche dünner Luft- oder Flüssigkeitsschichten, mit denen die in der Flüssigkeit schwebenden Teilchen bekleidet sind. Bei größerer Energie der Ausbreitung werden die Teilchen nicht nur verschoben, sondern bis zur Berührung zusammengeführt, daher soll dann Flockenbildung eintreten.

F. DIEHL[2] beobachtete die Molekularbewegung bei kolloidalen Lösungen der Hydroxyde von Eisen, Chrom und Aluminium, ferner bei Heptylaminseifen, z. B. ölsaures Heptylamin $C_{18}H_{33}O_2(NH_3 \cdot C_7H_{15})$ und erukasaures Heptylamin $C_{22}H_{41}O_2(NH_3 \cdot C_7H_{15})$. Zur Erklärung der Molekularbewegung geht er mit KRAFFT von der sonderbaren Vorstellung aus, daß Wasser selbst eine Kolloidsubstanz sei. Nach der später zu erörternden Hypothese von F. KRAFFT müßten sich dann die Moleküle des Wassers in rascher rotierender Bewegung befinden, welche sich weiter auf die kleinen Partikelchen übertragen soll.

R. ZSIGMONDY[3] hat bei kolloidalen Goldlösungen auf ultramikroskopischem Wege ungemein lebhafte Bewegungserscheinungen der Goldteilchen beobachtet, welche sich insbesondere bei den kleinsten Teilchen aus einer Translationsbewegung und einer Oszillationsbewegung zusammengesetzt erwiesen. Die Amplitude der Translationsbewegung überstieg bei den kleinsten Teilchen den 100- bis 1000fachen Betrag des eigenen Durchmessers, die Weglängen wurden in $^1/_6$—$^1/_8$ Sekunden zurückgelegt. Bei größeren Teilchen sind die Weglängen kleiner, auch die Geschwindigkeiten der Bewegung geringer. Die folgende Tabelle gibt einige interessante Messungen wieder, welche die Abhängigkeit der Bewegungsamplitude von der mittleren Teilchengröße deutlich zeigen.

Berechnete mittlere Teilchengröße in $\mu\mu$	Amplitude der Translationsbewegung in μ
ca. 6	über 10
ca. 10	3—10, auch 20
15 · 5	2—15
ca. 23	1—3
32	0,7—1,5
	einige 3—6
35	1—7
54	kleiner als 1

[1] Ann. Phys. (4) 7. 65. 1902. — [2] „Über die innere Struktur des Wassers und deren Einfluß auf Bildung kolloidaler Lösungen.“ Diss. Heidelberg. 1904. — [3] „Zur Erkenntnis der Kolloide“. p. 106—111.

Die Tatsache, daß kleine Goldteilchen viel lebhaftere Bewegung zeigen, stimmt übrigens mit den älteren Beobachtungen EXNERS überein und auch ATTERBERG[1] findet neuerdings, daß Sandteilchen, die kleiner als 2 μ sind, im Wasser sehr lebhafte Molekularbewegung zeigen, während Teile, welche die Grenze 3 μ übersteigen, sich nicht mehr bewegen.

ZSIGMONDY hebt auch gewisse Unterschiede dieser Bewegung der Goldteilchen von der typischen BROWNschen Bewegung hervor; bei letzterer vibriert das Teilchen um eine Mittellage, bei der Goldlösung ist jedoch die Bewegung eine fortschreitende, die Teilchen durcheilen nach einer Reihe sehr rasch ausgeführter Zickzackbewegungen das Gesichtsfeld.

Die Bewegung der Goldteilchen erwies sich als vollständig unabhängig von der Bestrahlung des Flüssigkeitsraumes und zeigte sich auch bei mehrere Monate alten Goldlösungen. Es scheint eine gewisse gegenseitige Beeinflussung der Einzelteilchen zu bestehen.

Die Ursache der BROWNschen Bewegung sucht ZSIGMONDY in der elektrischen Ladung der Goldteilchen, die mit den Ionen und auch untereinander in Wechselwirkung treten.

Zu klareren Anschauungen über das Wesen der Molekularbewegung gelangt man auf Grund der Betrachtungen, welche M. v. SMOLUCHOWSKI[2] vor kurzer Zeit veröffentlicht hat.

Auf Grund der experimentell festgestellten Tatsachen läßt sich über die in Rede stehende Erscheinung folgendes sagen. Das BROWNsche Phänomen ist ein durchaus allgemeines und tritt, wenn nur die festen Teilchen genügend kleine Dimensionen haben, in Flüssigkeiten von nicht zu erheblicher Zähigkeit immer auf. Die chemische und physikalische Beschaffenheit der suspendierten Substanz scheint ohne Einfluß auf die Bewegung zu sein.

Die Bewegung ist ferner zeitlich unveränderlich, dauert also, solange die Teilchen in der Flüssigkeit schweben, unverändert fort. Äußere Einflüsse verschiedener Art, wie z. B. längeres Kochen der Flüssigkeit, Aufbewahrung im Dunkeln, Beleuchtung mit Tageslicht, dessen Wärmestrahlen ausgeschaltet werden usw., verändern die Erscheinung in keiner Weise.

Es dürften also von vornherein alle jene Theorien, welche die BROWNsche Bewegung durch Annahme einer äußeren Energiequelle zu erklären versuchen, auszuschließen sein. Die wiederholt ausgesprochene Vermutung, daß Konvektionsströme, welche durch Temperaturgleichheiten verursacht werden, die Ursache für das Phänomen bilden, erweist sich durch einfache physikalische Erwägungen als unzulässig. Ebenso sind die von QUINCKE gegebenen Vorstellungen nicht geeignet, das so allgemein auftretende und, wie bereits erwähnt wurde, von der stofflichen Beschaffenheit des suspendierten Materials unabhängige Phänomen allgemein zu erklären, denn die periodischen Ausbreitbewegungen wurden nur in ganz wenigen besonderen Fällen beobachtet.

Zur Erklärung der BROWNschen Bewegung müssen also Theorien herangezogen werden, welche diese Erscheinung auf innere Energiequellen zurückzuführen suchen. Hierbei vermögen jedoch solche Hypothesen, welche das Bestehen gegenseitiger Abstoßungskräfte oder elektrischer Kräfte zwischen den Teilchen annehmen ebensowenig befriedigende Aufklärung zu bringen, wie die Annahme, daß hier Erscheinungen kapillarer Energie vorlägen, oder daß geringe Verunreinigungen des Mediums die Bewegung verursachten. Die allgemeinste und bisher den beobachteten Tatsachen am besten gerecht werdende Theorie ist jene, die als eigentlichen Ursprung die innere Wärmeenergie annimmt,

---

[1] Chem. Ztg. **29.** 195—198. 1905. — [2] Ann. d. Phys. (4) **21.** 756—780. 1906; daselbst findet sich auch eine wertvolle Literaturzusammenstellung über alle früheren, die Molekularbewegung betreffenden Veröffentlichungen.

die BROWNsche Bewegung also als das unmittelbare Ergebnis der den Teilchen seitens der Flüssigkeitsmoleküle erteilten Bewegungsantriebe ansieht.

Auf Grund analytischer Betrachtungen, deren Einzelheiten in der Originalarbeit eingesehen werden müssen, hat v. SMOLUCHOWSKI eine kinetische Interpretation dieser Hypothese ausgearbeitet, in deren Verlauf er zu folgenden Ergebnissen gelangt.

Unter der Voraussetzung, daß die Dimensionen des Teilchens M nicht viel kleiner sind als die mittlere Weglänge der umgebenden Moleküle, ergibt sich für den von einem Teilchen M zurückgelegte Weg $\varLambda$ der Ausdruck

$$\varLambda = \frac{8\sqrt{2}}{3\sqrt{3}}\, c \sqrt{\frac{m}{S}} \quad ,$$

worin m die Masse, c die mittlere Geschwindigkeit der Flüssigkeitsmoleküle, S den Widerstandskoeffizienten bedeuten. Wird für letzteren die von STOKES gegebene Formel

$$S = 6\pi\mu R$$

eingesetzt, in der μ den spezifischen Widerstand der Flüssigkeit, R den Halbmesser des Teilchens angibt, so folgt für den Weg eines Teilchens:

$$\varLambda = \frac{8}{9\sqrt{\pi}} \, \frac{c\sqrt{m}}{\sqrt{\mu R}} \quad .$$

Aus dieser Gleichung ist zunächst zu ersehen, daß die Bewegung von der Masse der Teilchen M (welche in dem Ausdrucke gar nicht vorkommt), völlig unabhängig ist; daß ferner mit Abnahme der Dimensionen des Teilchens die Geschwindigkeit der Bewegung wesentlich zunimmt, während sie in zähen Flüssigkeiten (mit größerem μ) kleiner wird. Temperaturerhöhung bewirkt Vergrößerung von c, daher auch Zunahme der Geschwindigkeit der Teilchenbewegung.

Alle diese, aus der gegebenen Formel ohne weiteres zu ziehenden Schlüsse stimmen mit den experimentellen Ergebnissen über die BROWNsche Bewegung aufs beste überein. Auch das zahlenmäßige Resultat für die Größe des mittleren Sekundenweges, welches sich unter der Annahme von Wasser bei 20^0 als Medium und eines kugelförmigen Teilchens vom Durchmesser 10^{-4} cm aus der gegebenen Gleichung zu

$$\varLambda = 1{,}8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$$

errechnen läßt, fällt unter gewissen Voraussetzungen mit dem von EXNER experimentell ermittelten Werten nahe zusammen.

Die vielfache Übereinstimmung der auf Grund rein kinetischer Voraussetzungen aufgebauten Theorie der BROWNschen Bewegung mit den Ergebnissen der Beobachtung, läßt die der eben ausgeführten theoretischen Betrachtung zugrunde liegende Annahme als berechtigt erscheinen, daß dieses Phänomen tatsächlich eine Folge der inneren Energie der Flüssigkeiten ist, ja daß es geradezu geeignet ist, einen augenscheinlichen Beweis unserer molekularkinetischen Hypothesen zu bieten.

Zu dem Schlusse, daß die molekularkinetische Wärmetheorie direkt zu der Forderung führt, daß kleine, in einer ruhenden Flüssigkeit suspendierte Teilchen eine Bewegung ausführen müssen, die innerhalb der Grenzen mikroskopischer Sichtbarkeit liegt, war übrigens vor v. SMOLUCHOWSKI bereits A. EINSTEIN[1] ge-

[1] Ann. Phys. (4) **17.** 549--560. 1905.

langt, indes bewegen sich seine theoretischen Überlegungen auf völlig anderen Bahnen.

Durch molekularkinetische Betrachtungen, auf deren Einzelheiten hier nicht eingegangen werden kann, stellte dieser Forscher fest, daß kleine suspendierte Teilchen ganz ähnlich wie gelöste Moleküle auf eine Zwischenwand, durch welche sie nicht diffundieren können (welche also die ihnen eigentümliche Bewegung hindert), einen bestimmten osmotischen Druck ausüben (s. p. 15).

Für den Diffusionskoeffizienten derartiger suspendierter Körperchen von Kugelgestalt in einer Flüssigkeit ergab sich, falls N die Zahl der Moleküle in einem g-Molekül, T die absolute Temperatur, k den Reibungskoeffizient der Flüssigkeit und P den Kugelradius der Teilchen bedeuten, der Wert

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi k P} .$$

R ist hierin die Gaskonstante, T die absolute Temperatur; der Diffusionskoeffizient hängt also nur von k und P ab.

Weitere theoretische Betrachtungen führen zu folgendem Mittelwert für die Verschiebungen der Teilchen (als x-Koordinaten berechnet) während der Zeit t:

$$\lambda_x = \sqrt{2Dt} .$$

Wird der oben angegebene Wert für D substituiert, so ergibt sich für die Weglänge der Teilchen

$$\lambda_x = \sqrt{t} \cdot \sqrt{\frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{3\pi k P}} .$$

Die Weglänge hängt also nicht von der Masse der Teilchen, sondern nur von der Temperatur und inneren Reibung der Flüssigkeit sowie von der Teilchengröße ab.

Es ist bemerkenswert, daß dieses Ergebnis mit dem auf Grund völlig verschiedener Überlegungen von v. Smoluchowski erhaltenen bis auf einen konstanten numerischen Faktor völlig übereinstimmt; der Unterschied der Ergebnisse erklärt sich leicht aus der Einführung verschiedener vereinfachender Voraussetzungen.

Während die ebengenannten Arbeiten auf rein theoretischem Wege die Erkenntnis des Wesens der Brownschen Bewegung zu fördern versuchten, hat in jüngster Zeit T. Svedberg[1] einige Experimentaluntersuchungen über die Eigenbewegung der Teilchen in kolloidalen Lösungen, speziell in Metallorganosolen, welche durch Zerstäubung (vgl. p. 11) erhalten wurden, durchgeführt.

Zunächst versuchte er, die Amplitude der Teilchenbewegung festzustellen; zu diesem Behufe wurde die Versuchsanordnung so getroffen, daß das zu untersuchende Sol mit einer kleinen konstanten Geschwindigkeit durch das Gesichtsfeld einer ultramikroskopischen Apparatur geführt wurde. Es wurde dies so bewerkstelligt, daß der Abflußschlauch der Küvette, welche die Flüssigkeit enthielt, mit einem Kapillarrohr von passender Weite verbunden wurde, welches sich durch eine Klemme beliebig hoch oder tief verstellen ließ.

Bei geeigneter Anwendung dieser Versuchsanordnung zeigten sich im Gesichtsfelde des Mikroskops die Kolloidteilchen als unzählige Lichtkurven, deren Amplituden durch Vergleich mit einer Okularskala geschätzt wurden. Diese Amplituden stehen natürlich mit der Amplitude der Teilchenbewegung in einfacher Beziehung.

Folgende Zusammenstellung zeigt die auf derartige Weise ermittelten Amplituden, welche sich beim Hydrosol und bei verschiedenen Organosolen des Platins ergaben.

---

[1] Z. f. Elektr. **12.** 853—860. 1906; Ark. för kemi, Miner. och Geol. **2.** Nr. 29. 1907. Vgl. auch die theoretischen Bemerkungen Ztschr. f. physik. Chem. **59.** 451. 1907.

Lösungsmittel	Mittlere doppelte Amplitude	Viskosität $\eta \cdot 10^3$
Aceton	6,2	3,2
Äthylacetat	3,9	4,6
Amylacetat	2,9	5,9
Wasser	2,1	10,2
n-Propylalkohol	1,3	22,6
p-Isoputylalkohol	1,1	39,3
Isoamylalkohol	sehr klein	43,4
Glycerin	nicht mehr wahrnehmbar	830,4

Die Teilchengröße dieser untersuchten Platinsole hielt sich zwischen den mittleren Grenzen 40 bis 50 $\mu\mu$. Kolumne 3 der obigen Tabelle zeigt einen gewissen Zusammenhang zwischen der Amplitude und der Viskosität des Lösungsmittels (insoweit Teilchengröße und auch Temperatur übereinstimmen), der sich graphisch darstellen läßt, wenn die Amplituden als Ordinaten, die Werte für die inneren Reibungen als Abszissen verzeichnet werden. Es ergibt sich derart eine hyperbolische Kurve, bei steigender Viskosität nähert sich die Amplitude dem Werte Null, die Bewegung hört also auf.

Die Weglänge nimmt mit abnehmender Teilchengröße zu, was bei Organosolen des Calciums experimentell erwiesen werden konnte, und ist von der Temperatur in hohem Grade abhängig, da sich die Viskosität des flüssigen Mediums mit der Temperatur wesentlich ändert. Letzterer Einfluß wie der von Glycerin war qualitativ auch bereits von Bredig und J. Teletow beobachtet worden.[1]

In zweiter Linie versuchte Svedberg, Aufschlüsse über die Schwingungszeit und die mittlere absolute Geschwindigkeit zu erlangen und ging zu diesem Zwecke von folgenden Überlegungen aus. Bei der oben angegebenen Versuchsanordnung strömt die Flüssigkeit mit einer durch die Versuchsbedingungen gegebenen konstanten Translationsgeschwindigkeit T durch das Gesichtsfeld, welche sich folgendermaßen ermitteln läßt: Fließen am Ende des Kapillarrohres je 10 Tropfen der Flüssigkeit in t Sekunden ab, ist das Gewicht von 10 Tropfen aus demselben Kapillarrohr bei gleicher Temperatur M, so berechnet sich die in der Zeiteinheit durch die Küvette fließende Masse m zu

$$m = \frac{M}{t} .$$

Ist das Volumgewicht der Flüssigkeit S so ist das in der Zeiteinheit durch die Küvette fließende Volumen v

$$v = \frac{M}{t \cdot S} .$$

Wird nun der Querschnitt der Küvette an der Beobachtungsstelle q ermittelt — z. B. durch Auswiegen einer Wassersäule in der Küvette von gemessener Länge —, so ergibt sich die gesuchte Translationsgeschwindigkeit T zu

$$T = \frac{M}{t \cdot S \cdot q} .$$

Andererseits wurden die Wellenlängen der Lichtkurven bei der Eigenbewegung der Teilchen mit Hilfe der Okularskala geschätzt; ergibt sich für ein

[1] Bredig u. J. Teletow, Zeitschr. f. Elektrochem. **12.** 585. 1906; Teletow, Dissert. Heidelberg. 1906.

bestimmtes Sol bei konstanter Translationsgeschwindigkeit z. B. eine Wellenlänge λ (in μ), so berechnet sich die vollständige Schwingungszeit τ in cm/sek zu

$$\tau = \frac{\lambda}{T}$$

und mit Berücksichtigung der früher ermittelten Amplitude A (s. p. 33) die mittlere absolute Geschwindigkeit h in cm/sek zu

$$h = \frac{4\,A}{\tau} \quad .$$

Folgende Tabelle veranschaulicht die mittleren Zahlenwerte, welche in der eben angegebenen Weise für verschiedene Platinsole erhalten wurden.

Lösungsmittel	λ	t	S	M	τ	$4A$	$h \cdot 10^2$
Aceton	5,2	21	0,792	0,0393	0,035	12,4	3,9
	6,3	16	—	—	0,032	—	—
	5,8	19	—	—	0,035	—	—
Äthylacetat . . .	4,9	16	0,905	0,0389	0,027	7,8	2,8
	5,9	14	—	—	0,029	—	—
Amylacetat . . .	5,0	15	0,857	0,0391	0,025	5,8	2,2
	6,4	12	—	—	0,027	—	—
Wasser	3,8	22	0,998	0,0986	0,013	4,2	3,2
	3,7	22	—	—	0,013	—	—
n-Propylalkohol	3,5	17	0,807	0,0957	0,009	2,6	2,9
	2,3	22	—	—	0,008	—	—

Aus diesen experimentellen Ergebnissen zieht SVEDBERG folgende theoretische Schlüsse bezüglich der Eigenbewegung der Kolloidteilchen: Da die Schwingungszeit bei abnehmender Amplitude immer kleiner wird, während die mittlere Geschwindigkeit in Lösungsmitteln sehr verschiedener Natur fast konstant ist, dürfte die Bewegung nicht durch sogenannte quasielastische Kräfte erzeugt werden. Da ferner die experimentell festgestellten absoluten Geschwindigkeiten $(2-4) \cdot 10^{-2}$ cm/sek etwa hundertmal so groß sind als die bei der elektrischen Wanderung der Kolloidteilchen von COTTON und MOUTON[1] u. a. gefundenen Werte von $(2-4) \cdot 10^{-4}$ cm/sek bei einem Potentialgefälle von 1 Volt pro Zentimeter, ist auch die Annahme der Wirkung elektrischer Kräfte von der Hand zu weisen, denn es müßten sehr große elektrische Kräfte wirksam sein, um die bezeichneten Bewegungseffekte zu erzielen.

Eine weitere interessante theoretische Betrachtung knüpft SVEDBERG an die oben erwähnten Geschwindigkeitsbestimmungen von RAMSAY an.

Es ergaben Teilchen von $2{,}8 \cdot 10^{-12}$ g nach RAMSAY eine mittlere Geschwindigkeit von $1{,}4 \cdot 10^{-4}$ cm/sek;

Teilchen von $2{,}5 \cdot 10^{-15}$ g nach SVEDBERG eine mittlere Geschwindigkeit von $3 \cdot 10^{-2}$ cm/Sek.

Nach der kinetischen Theorie ist die Masse eines Platinmoleküls $1{,}95 \cdot 10^{-22}$ g; wird nun die Annahme gemacht, daß die Geschwindigkeit bei Verkleinerung der Masse der Teilchen in jedem Massenintervall, das annähernd dem von $2{,}8 \cdot 10^{-12} - 2{,}5 \cdot 10^{-15}$ g gleich ist, um gleichviel zunimmt, wie innerhalb dieses

[1] C. rend. **138**. 1692. 1904.

Intervalls, so läßt sich aus der Masse des Platinmoleküls folgender Wert für seine Geschwindigkeit extrapolieren:

$$x = 7{,}6 \cdot 10^3 \ \text{cm/sek} \quad .$$

Nach der kinetischen Theorie ist nun die Geschwindigkeit eines Platinmoleküls für die oben angewendete Versuchstemperatur von 18^0

$$x_1 = 19{,}2 \cdot 10^3 \ \text{cm/sek} \quad .$$

Aus der überraschenden Übereinstimmung dieser Werte schließt SVEDBERG, daß die Eigenbewegung feiner Teilchen in der Tat als eine Äußerung der allgemeinen Molekularbewegung der Materie anzusehen sei, was ja mit den oben angegebenen neueren theoretischen Annahmen über das Wesen dieses Phänomens völlig übereinstimmt.

SVEDBERG[1] versuchte außerdem die Ergebnisse seiner experimentellen Betrachtungen mit den Folgerungen der rein mathematischen Theorie EINSTEINS in Einklang zu bringen. Werden nach der von EINSTEIN gegebenen Formel für die auf p. 34 angegebenen Reihe von Platinsolen die Amplituden berechnet, so ergeben sich folgende Werte:

Lösungsmittel	t	$k \cdot 10^3$	$A \cdot 10^4$	$C = \frac{A \text{ gefunden}}{A \text{ berechnet}}$
Aceton	0,032	2,3	0,5	6,2
Äthylacetat	0,028	4,6	0,31	6,4
Amylacetat	0,026	5,9	0,27	5,6
Wasser	0,013	10,2	0,14	7,8
n-Propylalkohol	0,009	22,6	0,04	17,5

Vergleicht man diese Werte mit den in der Tabelle auf p. 34 zusammengestellten experimentell bestimmten Werten für die Weglänge, so zeigt es sich, daß die berechneten Werte zwar bedeutend kleiner sind, daß jedoch das Verhältnis C (in Kolumne 5 der obigen Tabelle) ziemlich konstant ist. Die von EINSTEIN aufgestellte Formel ist also bis auf eine Konstante mit den Ergebnissen SVEDBERG übereinstimmend. Der sehr abweichende Wert von C für n-Propylalkohol mag sich vielleicht durch die Ungenauigkeit der Beobachtung bei so minimalen Amplituden erklären.

Aus der EINSTEINschen Formel ist jedoch noch ein anderer Schluß zu ziehen. Bei konstanter Teilchengröße und Temperatur — Bedingungen, welche bei SVEDBERGS Versuchen eingehalten wurden (vgl. p. 33) — sind folgende Größen der oben angegebenen Formel für λ_x konstant:

$$P, \ T, \ R, \ N, \ \pi \quad .$$

Es läßt sich also die Formel für diesen Fall folgendermaßen schreiben:

$$\lambda_x = C_1 \sqrt{\frac{t}{k}} \quad .$$

und nach einer einfachen Transformation

$$\frac{\lambda_x}{t} = C_2 \cdot \frac{1}{\lambda_x \cdot k}$$

$\frac{\lambda_x}{t}$ ist jedoch die mittlere absolute Geschwindigkeit der Teilchenbewegung, und

[1] Ark. för Kemi, Min. och Geol. 2. Nr. 34. 1907.

diese ist für verschiedene Versuchsbedingungen konstant (vgl. Tabelle auf p. 34). Es muß also, da

$$\frac{\lambda_x}{t} = \text{konst.}$$

auch

$$C_2 \cdot \frac{1}{\lambda_x \cdot k} = \text{konst.}$$

oder

$$\lambda_x \cdot k = \text{konst.}$$

sein.

Letzteres ist bekanntlich die Gleichung einer Hyperbel; wie nun früher (p. 33) gezeigt wurde, ergibt sich tatsächlich auf Grund der experimentellen Befunde durch graphische Darstellung der Beziehung zwischen Viskosität und Bewegungsamplitude eine hyperbolische Kurve, so daß auch in dieser Hinsicht die Ergebnisse der theoretischen Betrachtungen EINSTEINs sich sehr gut mit jenen der SVEDBERGschen Experimentalforschungen vereinbaren lassen.

Während man den Erscheinungen der Molekularbewegung früher nur ein allgemeines Interesse zuwandte, scheint es nach den Ergebnissen der neueren Forschungen, daß diese Erscheinung speziell mit bestimmten Ergebnissen und Fragen der Kolloidforschung, so mit dem Auftreten des von BREDIG so genannten pseudosmotischen Druckes und mit der Ursache der Stabilität von kolloidalen Lösungen und Suspensionen kleiner Teilchen in engem Zusammenhang steht. Hierüber wird näheres an späterer Stelle berichtet.

6. Die elektrische Kataphorese.[1]

a) Allgemeines.

Ein nicht zu schwacher elektrischer Strom besitzt die Fähigkeit, die Flüssigkeitsmengen, welche sich in den engen Poren eines quer zu den Stromlinien angeordneten Tondiaphragmas befinden, fortzuführen und zwar bei wäßrigen Flüssigkeiten in der Richtung des Stromes.

Befindet sich daher eine poröse Tonzelle in einem Bade von schwach leitender Flüssigkeit zwischen den Elektroden, so dringt infolge der oben bezeichneten Wirkung des Stromes die Flüssigkeit durch die Poren hindurch in den Kathodenraum ein, so daß sie an der Anode sinkt und an der Kathode steigt, solange, bis sich eine bestimmte Niveaudifferenz einstellt. Infolge der äußerlichen Analogie dieser Erscheinung mit dem Vorgange der Endosmose zwischen Lösung und reinem Lösungsmittel durch eine poröse Scheidewand, wobei durch Eindringen des Lösungsmittels in den Raum, der die Lösung enthält, ebenfalls eine bestimmte Niveaudifferenz auftritt, wurde der beschriebene Vorgang als Elektroosmose, auch elektrische Überführung oder Kataphorese bezeichnet.

Schon im Jahre 1809 hatte REUSS[2] diese Erscheinung beobachtet; jedoch erst die Untersuchungen von G. WIEDEMANN[3] stellten auf experimentellem Wege die Gesetze der elektrischen Endosmose fest. Durch Messung der Flüssigkeitsmengen, welche infolge der Konvektion durch den Strom in den Kathodenraum unter verschiedenen Versuchsbedingungen getrieben werden, ergab sich, daß bei derselben Flüssigkeit in gleichen Zeiten der Stromstärke proportionale Mengen durch dasselbe Diaphragma gedrückt werden, und daß ferner bei gleicher Stromstärke

[1] Die einschlägige Literatur findet sich in: WIEDEMANN, Die Lehre von der Elektriziät. 1893. Band I. p. 993—1019; WINKELMANN, Handbuch der Physik. Band III (1). p. 493—516; G. BREDIG, Ber. des V. intern. Kongr. f. angew. Chem. Berlin. 1904. Band IV. p. 643—652; F. FOERSTER, Elektrochemie wässeriger Lösungen, dieses Handbuch, Band I. 1905. p. 87—96. — [2] Mém. de la soc. des natural. Moscou. **2.** 327. 1809. — [3] Ann. Phys. (2) **87.** 321. 1852.

die durchgeführte Flüssigkeitsmenge weder von der Größe der Oberfläche noch von der Dicke der Tonplatte abhängt.

Bei weiteren Versuchen wurde nicht die in den Kathodenraum ausfließende Flüssigkeitsmenge, sondern der hydrostatische Druck gemessen, welcher notwendig war, um die Flüssigkeit am Eindringen in den Kathodenraum zu hindern. Dieser beobachtete hydrostatische Druck, für den die Druckhöhe h eines an den Kathodenraum zweckmäßig angesetzten Quecksilbermanometers ein Maß gibt, entspricht demnach dem elektroosmotischen Druck den der Strom hervorruft. Die Versuche mit Kupfervitriollösungen verschiedener Konzentration ergaben nun folgendes; wenn q den Querschnitt, d die Dicke des Diaphragmas, J die Stromintensität und s den spezifischen Leitungswiderstand der Flüssigkeit bezeichnet, so ist

$$h = k \frac{J \cdot s \cdot d}{q} \quad .$$

Da nun $\frac{s\,d}{q}$ dem elektrischen Widerstand des mit der Flüssigkeit getränkten Diaphragmas proportional ist, folgt aus dem OHMschen Gesetz, wenn ε die Potentialdifferenz zwischen beiden Seiten der Tonzelle ist, daß

$$\varepsilon = k' \cdot \frac{J \cdot s \cdot d}{q} \quad ,$$

daher

$$\varepsilon = K \cdot h \quad .$$

Die Druckhöhe, daher auch der elektroosmotische Druck ist der Potentialdifferenz zwischen beiden Seiten des Diaphragmas proportional.

QUINCKE [1] beobachtete fernerhin das Verhalten von Flüssigkeiten in Kapillaren unter dem Einfluß des Stromes und erbrachte durch Feststellung der Tatsache, daß auch für diese Versuchsanordnung die von WIEDEMANN gefundenen Gesetzmäßigkeiten im allgemeinen gelten, den bis dahin fehlenden Beweis, daß die elektroosmotischen Erscheinungen tatsächlich einer direkten Wirkung des Stromes zuzuschreiben sind, was bis dahin, da man bei Abwesenheit eines Diaphragmas diese Vorgänge nicht beobachten konnte, von verschiedenen Forschern bestritten wurde. Die weiteren Untersuchungen QUINCKES stellten jedoch auch fest, daß die Steighöhe mit abnehmendem Querschnitt und mit zunehmender Oberfläche der Kapillare zunimmt und daß nicht nur die Steighöhe sondern sogar die Richtung der Fortführung ganz besonders vom Material der Kapillare und der Natur der eingeschlossenen Flüssigkeit abhängt. Terpentinöl wird z. B. in einer Glaskapillare zur Anode, in einer mit Schwefel bekleideten Röhre zur Kathode geführt; Alkohol zeigt Endosmose in der Richtung des Stromes, eine bestimmte, wahrscheinlich etwas verunreinigte Sorte wies jedoch Fortführung zur Anode auf. Dabei ist bemerkenswert, daß die Gesetze für Flüssigkeiten, welche in der Richtung der negativen Elektrizität fortgeführt werden, ebenso gelten, wie für die früher erwähnten wässrigen Flüssigkeiten, die nach der Kathode fortgeführt werden.

Es tritt also in jedem Falle eine relative räumliche Verschiebung des festen Körpers gegen die eingeschlossene Flüssigkeit durch die Wirkung des Stromes ein. In den bisher erwähnten Fällen war das Diaphragma, resp. die Kapillare fixiert, die Flüssigkeit dagegen beweglich. Ist jedoch der feste Körper in Form eines feinen Pulvers in der Flüssigkeit verteilt, so wird sich die fortführende Wirkung des Stromes in einer Bewegung des festen Körpers gegen die Flüssigkeitsmasse äußern. In wäßrigen Flüssigkeiten, die nach früherer Ausführung durch ein feststehendes Diaphragma nach der Kathode wandern, bewegt sich

[1] Ann. Phys. (2) **113.** 513—598. 1801.

daher ein suspendierter fester Körper zur Anode, im umgekehrten Falle nach der Kathode.

Diese Erscheinung der Fortführung suspendierter Teilchen durch den elektrischen Strom war schon lange bekannt, jedoch erst die Arbeiten QUINCKES (l. c.) stellten die Bedingungen fest, unter denen sie auftrat. Durch Beobachtung von in Flüssigkeit suspendierten Lykopodiumteilchen, die in einer Kapillare unter dem Einflusse bestimmter elektrischer Ströme wanderten, wurde gefunden, daß die Geschwindigkeit der Teilchen proportional der Stromintensität ist, jedoch nicht von ihrer gegenseitigen Entfernung, von den Elektroden und der elektromotorischen Kraft abhängt. In Wasser verteilt wandern die meisten Körper zur Anode, in Terpentinöl jedoch zur Kathode; es zeigt sich also auch hier der bestimmende Einfluß des Materials der beiden sich berührenden Körper auf die Richtung der Fortführung.

Um die Erscheinungen der elektrischen Endosmose sowie der Wanderung suspendierter Teilchen zu erklären, nahm QUINCKE an, daß sich in derartigen heterogenen Systemen die beiden Bestandteile an ihrer Berührungsfläche gegenseitig elektrisch laden. Bei wässrigen Flüssigkeiten ladet sich der feste Anteil negativ, der angrenzende flüssige positiv. Ist nun ein derartiges System in eine Strombahn eingeschaltet, so werden die negativ geladenen festen Teilchen suchen, zur Anode zu gelangen, während die positiv geladenen Teile der Flüssigkeit gegen die Kathode strömen. Ist nun der feste Körper in Form einer Zelle, in deren zahlreichen Poren sich eben diese gegenseitigen Ladungen der sich berührenden Schichten vollziehen, zwischen den beiden Polen fixiert, so wird nur eine Verschiebung der flüssigen Teilchen gegen die feste Berührungsfläche und zwar in der Richtung zur Kathode stattfinden können. Im anderen Falle, wenn die festen Teilchen beweglich sind, wird sich die relative Verschiebung der Anteile des Systems durch die Bewegung der festen Teilchen zur Anode äußern.

Die QUINCKEschen Ansichten erhielten durch die mathematische Theorie von v. HELMHOLTZ,[1] welche alle Erscheinungen der Elektroosmose in ausführlicher Weise verfolgt, eine wesentliche Stütze sowie auch eine entsprechende Modifikation.

Nach v. HELMHOLTZ stehen Flüssigkeit und Wand in ähnlichem Gegensatze wie ein Reibzeug und der geriebene Körper. Es bilden sich also längs der Begrenzungsfläche in sehr geringer Entfernung voneinander zwei elektrische Schichten, deren eine ebensoviel + Elektrizität enthält als die andere —, so daß sich nach außenhin keine Wirkung zeigt. Unter dem Einflusse eines Potentialgefälles verschieben sich die beiden Schichten gegeneinander, so daß, falls die Doppelschicht in die Grenzfläche zweier Körper fällt, die relativ beweglich sind, die Bewegungserscheinungen auftreten, die sich z. B. als Elektroendosmose durch Kapillaren und Überführung suspendierter Teilchen äußern. Befindet sich also eine wässrige Flüssigkeit in einer Tonkapillare, so bildet sich längs der Grenzfläche eine Doppelschicht aus, das Potential der Flüssigkeit ist positiv, das der Röhrenwand negativ. Ein elektrischer Strom verschiebt die elektrisch geladenen Flüssigkeitsteile, die nicht direkt an der Wand liegen, durch die innere Reibung kommen auch die anderen Teile des Querschnittes in Bewegung und so kommt die elektrische Endosmose zustande.

Die mathematische Behandlung dieser Vorgänge führte zu Gesetzen, welche sich den Versuchsergebnissen von WIEDEMANN und QUINCKE gut anpaßten. Auf die Einzelheiten der analytischen Betrachtungen kann hier nicht eingegangen werden; für die Strömung einer Flüssigkeit durch enge Röhren, welche unter dem hydrostatischen Drucke P stattfindet, konnte HELMHOLTZ bezüglich der elektromotorischen Kraft E, welche unter dem Einfluß der Potentialdifferenz der Doppelschicht Δ auftritt, folgende Gesetzmäßigkeit ableiten:

---

[1] Ann. Phys. (3) **7.** 337. 1879.

$$E = \frac{P\sigma}{4\pi\eta} \cdot \Delta \quad ,$$

σ bedeutet hierin den spezifischen Widerstand der Flüssigkeit, η deren Reibungskoeffizienten.

Andererseits ergab sich für den hydrostatischen Druck P, welcher in einem engen Rohr vom Radius r durch einen Strom von der elektromotorischen Kraft A erzeugt wird, folgende Beziehung:

$$P = \frac{2\Delta}{r^2\pi} \cdot A \quad . \tag{1}$$

DORN[1] hat versucht, die Ergebnisse der HELMHOLTZschen Theorie experimentell nachzuprüfen. Es haben sich hierbei für einige spezielle Fälle sowohl bezüglich des Maßes der Potentialdifferenz Δ, als auch bezüglich der Größe des hydrostatischen Druckes (die Steighöhe infolge der Elektroosmose) auf experimentellem Wege Werte ergeben, welche im allgemeinen gut mit den errechneten Werten übereinstimmen.

Bemerkenswert sind ferner die theoretischen Betrachtungen, welche M. VON SMOLUCHOWSKI[2] über die Erscheinungen der elektrischen Endosmose veröffentlicht hat, weil sie von wesentlich allgemeineren Voraussetzungen ausgehen als die Theorien von HELMHOLTZ, und Ergebnisse fördern, welche weitgehende Übereinstimmung mit der Erfahrung zeigen.

Auf Grund von Überlegungen, deren Einzelheiten hier nicht auseinandergesetzt werden können, gelangt dieser Forscher zu folgendem allgemeinen Ausdruck für die Flüssigkeitsmenge M, welche unter der Wirkung eines Stromes von der Intensität J durch ein Diaphragma transportiert wird:

$$M = \frac{\Delta}{4\pi\eta} \cdot J\sigma \quad . \tag{2}$$

Die Bezeichnungen Δ, η und σ haben dieselbe Bedeutung, welche früher angegeben wurde.

Hieraus kann der elektroosmotische Druck P, welcher in einem Diaphragma von homogener Struktur durch den oben gekennzeichneten Strom erzeugt wird, zu:

$$P = \frac{\Delta}{4\pi} \cdot CJ\sigma \tag{3}$$

abgeleitet werden. C ist hierbei eine Konstante, welche von der Dicke d und dem Querschnitt q des Diaphragmas in der Weise abhängt, daß

$$C = c \cdot \frac{d}{q} \quad .$$

Es ergibt sich also hieraus für den elektroosmotischen Druck die Beziehung:

$$P = \frac{\Delta}{4\pi} \cdot c \cdot \frac{d}{q} \cdot J\sigma \quad ,$$

aus welcher weiter folgt:

$$P = c_1 \cdot \frac{Jd}{q} \cdot \sigma \quad , \tag{4}$$

---

[1] Ann. Phys. (3) **9.** 513. 1880; **10.** 46. 1880. Vgl. auch WINKELMANN, Handb. d. Physik (2. Aufl.). IV. 955. 1905. — [2] Bull. Acad. d. Sciences d. Cracovie. 1903. 182—199.

eine Gesetzmäßigkeit, welche mit den von WIEDEMANN auf experimentellem Wege gefundenen Gesetzen für die Steighöhen von Flüssigkeiten infolge des elektroosmotischen Druckes (vgl. p. 37) im allgemeinen übereinstimmt.

Die angegebene allgemeine Formel für die Erscheinungen der elektrischen Endosmose läßt sich aber andererseits auch in einfacher Weise mit jener von HELMHOLTZ in Einklang bringen, wenn berücksichtigt wird, daß letztere für die in engen Röhren auftretenden Erscheinungen abgeleitet wurde. Für den Durchfluß von Flüssigkeiten durch ein Kapillarrohr gilt das POISEUILLEsche Gesetz, welches, auf vorliegenden Fall angewendet, für die Konstante C den Wert:

$$C = \frac{8\,l}{r^4 \pi}$$

liefert, wenn r wieder den Radius, l die Länge des durchflossenen Kapillarrohres angibt. Ferner ergibt das OHMsche Gesetz folgende Beziehung:

$$\sigma J = \frac{r^2 \pi}{l} \cdot A \quad .$$

A bedeutet, wie oben gezeigt, die elektromotorische Kraft, σ den spezifischen Widerstand der Flüssigkeit.

Unter Berücksichtigung dieser Gesetzmäßigkeiten folgt aus der allgemeinen Formel für P (3) der Wert:

$$P = \frac{\Delta}{4\pi} \cdot \frac{8\,l}{r^4 \pi} \cdot \frac{r^2 \pi}{l} \cdot A$$

oder

$$P = \frac{2\,\Delta}{r^2 \pi} \cdot A \quad .$$

Diese Gleichung stimmt vollständig mit der oben angegebenen (1), von HELMHOLTZ abgeleiteten, überein, so daß letztere gewissermaßen als ein spezieller Fall der allgemeinen, von v. SMOLUCHOWSKI abgeleiteten Theorie der elektrischen Endosmose angesehen werden kann.

Es sei hier bemerkt, daß nach neueren Anschauungen von J. BILLITZER[1] bezüglich der Gesetze der Wanderung suspendierter Teilchen im Stromgefälle gewisse Abänderungen der HELMHOLTZschen Theorie angezeigt erschienen; hierüber wird weiter unten ausführlicher berichtet werden.

Für die Fortführung kleiner Teilchen durch den Strom — jene besondere Erscheinung der elektrischen Endosmose, welche für die Kolloidforschung das wesentlichste Interesse besitzt — konnte v. SMOLUCHOWSKI auf Grund seiner allgemeinen Theorie folgendes Gesetz ableiten. Ein kleines, in einer ruhenden Flüssigkeit (Wasser) schwebendes Teilchen wird mit der Geschwindigkeit u

$$u = c \cdot \frac{\Delta}{4\,\pi\eta}$$

in der Richtung gegen die Anode geführt, wo c das Potentialgefälle bedeutet, während Δ und η die weiter oben angegebene Bedeutung haben.

Diese Gesetzmäßigkeit bestätigt im allgemeinen die bereits erwähnten Beobachtungen QUINCKES (cf. p. 38) über die Fortführung suspendierter Teilchen. Die Tatsache, daß die Bewegung kleiner Teilchen in Terpentinöl im entgegengesetzten Sinne stattfindet wie in Wasser, also nach der Kathode, läßt sich einfach so deuten, daß der Wert der Potentialdifferenz Δ in diesem Falle das umgekehrte Vorzeichen hat.

[1] Ann. Phys. (4) **11.** 902—636. 1903.

Die Potentialdifferenz der Doppelschicht, der Sinn der gegenseitigen Ladung zweier sich berührenden Stoffe hängt also wesentlich von deren stofflicher Natur ab. Die Theorie gibt keine Antwort auf die Frage, warum sich feste Körper in Wasser zumeist negativ, in Terpentinöl dagegen positiv laden, wie schon QUINCKE gefunden hatte. Ein Urteil über den Ladungssinn zweier Medien gestattet meistens die von A. COEHN[1] auf empirischem Wege gefundene Gesetzmäßigkeit, daß sich der Stoff mit der höheren Dielektrizitätskonstante stets positiv gegen den anderen ladet. Die Dielektrizitätskonstante des Terpentinöls ist 2,23, jene des Glases 4 — 7, daher ladet sich bei Berührung das Glas positiv und wandert, falls es als feines Pulver im Terpentinöl verteilt ist, zur Kathode. Andererseits ist die Dielektrizitätskonstante des Wassers 80, also so hoch, daß von allen bekannten Stoffen nur Blausäure und Hydroperoxyd eine höhere besitzen; daher sagt die oben angegebene Regel aus, daß nicht nur Glas, sondern die meisten anderen in Wasser suspendierten Körper sich negativ laden und demgemäß zur Anode wandern.

Diese rein empirische Gesetzmäßigkeit gilt jedoch nach den Ausführungen von A. COEHN (s. oben) und A. HEYDWEILLER[2] nicht für metallische Medien.

b) Elektrische Fortführnng mechanischer Suspensionen.

Die elektrische Fortführung von Teilchen, die in einer Flüssigkeit verteilt sind, wurde zunächst bei mechanischen Suspensionen beobachtet. Schon REUSS (l. c.) fand, daß Tonteilchen im Wasser unter der Wirkung des Stromes zur positiven Elektrode wandern. JÜRGENSEN[3] wies mittels des Mikroskops die Bewegung kleiner Teilchen von Karmin, Stärke usw. in Wasser nach und QUINCKE[4] untersuchte in seiner mehrfach erwähnten Arbeit eine Reihe in Wasser fein verteilter Stoffe, Platin, Quarz, Feldspat, Ton, Kaolin, Schwefel, Baumwolle, Stärke, Lycopodium, Elfenbein usw., ferner auch Gasbläschen von Luft, Sauerstoff, Wasserstoff, Äthylen, endlich durch Schütteln fein verteiltes Terpentinöl und Elayl. Alle diese Stoffe werden im Sinne des Stromes fortgeführt; in Terpentinöl suspendiert, bewegt sich Schwefel wie im Wasser zur Anode, alle anderen untersuchten Stoffe bewegen sich jedoch zur Kathode. — E. REITLINGER und J. KRAUS[5] fanden, daß beim Durchgehen des Stromes durch Terpentinöl, in welchem Kork- und Schwefelteilchen verteilt sind, der Kork zum negativen, der Schwefel zum positiven Pol wandert; wird zwischen die Pole ein Papierdiaphragma gesetzt, so bedeckt es sich daher an der dem positiven Pol zugewendeten Seite mit Kork, an der anderen mit Schwefel. — Zu ähnlichen Ergebnissen führten ferner die Versuche von W. HOLTZ[6] mit Suspensionen von Lycopodium, Schwefel, Zinnober und Schwefelantimon in Äther; unter dem Einflusse des Stromes hängt sich Lycopodium in einem dicken Wulst an den negativen Pol, die drei anderen Stoffe umgeben in ähnlicher Weise den positiven Pol. Wird fein gepulverter Braunstein, Smirgel, Zinnober usw. in Petroleum, Benzol oder Äther suspendiert, so ordnen sich diese Körper bei Stromdurchgang in eigentümlichen Kurven an.

W. SPRING[7] untersuchte trübe Medien, die aus reinem Wasser und suspendierter Kieselsäure, Kaolinmasse oder Humussubstanz bestanden und fand schon unter Einwirkung schwacher Ströme eine Klärung infolge elektrischer Kataphorese.

In neuester Zeit wurden auch Vorschläge zur technischen Anwendung der Elektroosmose zum Zwecke der rationellen Trocknung schwer filtrierbarer brei-

[1] Ann. Phys. (3) **64.** 217—232. 1898. — [2] Ann. Phys. (3) **66.** 535. 1898. — [3] DU BOIS-REYMONDS Arch. 1860. 573. — [4] Ann. Phys. (2) **113.** 513—598. 1861. — [5] Wien. Ber. **46.** II. 367—389. 1862. — [6] Ann. Phys. (2) Suppl. **7.** 490. 1876. — [7] Bull. de l'Acad. roy. de Belg. (3) **35.** 780—784. 1898.

förmiger Gemische gemacht. Graf B. Schwerin [1] konnte auf diese Weise Alizarinpaste und insbesondere schwer trockenbaren Torfbrei vom Wasser befreien, indem die breiigen Massen zwischen die Pole eines Stromes von höherer Spannung gebracht werden; der feste Körper setzt sich an der Anode in kompakten Massen an, während das Wasser abfließt. Urteile über die praktische Verwendbarkeit des theoretisch sehr interessanten Verfahrens zur Trocknung von Torf liegen nach B. Tacke [2] bisher nicht vor.

c) Elektrische Kataphorese kolloidaler Lösungen.

Die Erscheinungen und Gesetze der elektrischen Kataphorese sind für die Kolloidforschung deshalb von größter Bedeutung, weil die meisten kolloidalen Lösungen im elektrischen Stromgefälle ganz ähnliche Wanderung zeigen wie die gröberen Suspensionen und weil die experimentelle Forschung über die elektroosmotischen Erscheinungen bei kolloidalen Solen sehr wichtige Anhaltspunkte für die Theorie der Kolloidalgebilde geliefert hat.

H. Picton und E. Linder [3] stellten zuerst Versuche über den Einfluß des elektrischen Stromes auf kolloidale Lösungen an und fanden, daß eine Bewegung stattfindet, deren Richtung durch die chemische Natur des betreffenden Kolloids bestimmt wird. Eisenhydroxydsol (basisch) zeigt Bewegung mit dem positiven, Arsensulfidsol (sauer) mit dem negativen Strom. — F. Roever [4] fand, daß ein in einer Gerbstofflösung erzeugtes Potentialgefälle den Gerbstoff aus der Lösung nach den Häuten hintreibt. — A. Coehn [5] zeigte, daß Tannin, Stärke, Karamel und ähnliche Kolloide in wässriger Lösung wie Suspensionen zur Anode wandern; ganz chlorfreies Eisenhydroxydsol wandert teils zur Anode, teils wandert eine heller gefärbte Schicht rascher zur Kathode. — A. Lottermoser und E. von Meyer [6] fanden, daß beim Durchgange des Stromes durch Silberhydrosol an der Kathode Ausscheidung von grauem, schwammigen Silber stattfindet, während an der Anode ein schwarzbrauner Schlamm zurückbleibt.

R. Zsigmondy [7] beobachtete, daß Goldhydrosol eine Wanderung mit der negativen Elektrizität zeigt und daß sich am positiven Pol metallisches Gold absetzt; er schrieb anfangs diese Erscheinung einer elektrolytischen Wirkung des Stromes zu, während K. Stoeckl und L. Vanino [8] sich gegen diese Auffassung wandten und in der Wanderung des Goldes eine elektroosmotische Erscheinung erkannten.

Besonders interessant sind die Ergebnisse der Untersuchung von W. B. Hardy [9] über den Einfluß des Stromes auf Eiweißlösungen. Durch eine geringe Menge Alkali wird das Koagulum von Hühnereiweiß peptisiert; passiert nun der Strom eine derartige alkalische Eiweißlösung, die sich in einem U-rohr befindet, so wandert ein opakes weißes Koagulum zur Anode. Wird jedoch eine saure Eiweißlößung verwendet, so wandern die Teilchen mit dem positiven Strom zur Kathode, während in einer neutralen Lösung unter dem Einflusse des Stromes eine kaum bemerkbare Wanderung auftritt. Demgemäß laden sich die Teilchen einer alkalischen Eiweißlösung negativ, einer sauren Lösung positiv gegen das Wasser. Ist hingegen die Flüssigkeit neutral, so besteht nur eine geringe Potentialdifferenz zwischen Wasser und Teilchen, beide bilden also eine elektrisch homogene Masse.

Es sei hier bemerkt, daß in jüngster Zeit W. Pauli [10] durch Überführungsversuche die Ladung von Eiweißlösungen bestimmte, indem die Lösung in drei

[1] Ber. d. V. intern. Kongr. f. angew. Chem. Berlin 1904. Bd. IV. p. 653—656; D. R. P. 124509, 124510, 131932, 150069. — [2] Z. angew. Chem. **18.** 1208. 1905. — [3] Journ. Chem. Soc. **61.** 148—172. 1892. — [4] Ann. Phys. (3) **57.** 397. 1896. — [5] Z. f. Elektr. **4.** 63—67. 1897. — [6] J. pr. Chem. (2) **56.** 241—247. 1897. — [7] Z. f. Elektr. **4.** 546—547. 1898. — [8] Z. phys. Ch. **30.** 98—112. 1899. — [9] Journ. of Physiol. **24.** 288—304. 1899. — [10] Beitr. z. chem. Phys. u. Path. **7.** 531—547. 1906.

miteinander verbundene Gefäße gebracht wurde, worauf der Strom durch längere Zeit (3—48 Stunden) einwirkte. Sodann wurden den Gefäßen Proben entnommen und durch Stickstoffbestimmung nach KJELDAHL die eingetretenen Änderungen des Eiweißgehaltes ermittelt.

Hierbei zeigte es sich, daß lange dialysierte, elektrolytfreie Eiweißstoffe keine Kataphorese, daher auch keine nachweisbare elektrische Ladung aufweisen. Säuren und saure Salze erteilen dem Eiweiß positive, Laugen hingegen negative Ladung. Neutrale Salze bleiben ohne Wirkung auf dialysiertes Eiweiß und vermögen ihm keine Ladung zu erteilen.

Nach W. SPRING[1] zeigen verschiedene Kolloide folgende Wanderungserscheinungen:

Zur Kathode wandern:	Zur Anode wandern:
Ferrihydroxyd	Koll. Silber, Gold, Platin
Kadmiumhydroxyd	Schwefel
Methylviolett	Schwefelarsen
Methylenblau	Schwefelantimon
Magdalarot	Schwefelkupfer
Kieselsäure	Schwefelblei
	Schwefelkadmium
	Chlorsilber
	Anilinblau
	Indigo
	Methylanilin grün
	Eosin
	Fuchsin
	Mastix
	Gummigutt

Nach den Versuchen von A. LOTTERMOSER[2] scheiden sich die Kolloide unter dem Einflusse des Stromes je nach ihrer Natur an verschiedenen Polen aus, und zwar:

An der Anode:	An der Kathode:
Die Metallhydrosole und deren Verbindungen, z. B. Jodsilber;	Ferrihydroxyd
	Aluminiumhydroxyd
	Chromhydroxyd
Kieselsäure	Titansäure
Zinnsäure	Thoriumhydroxyd

J. BILLITZER[3] untersuchte die Wanderung von kolloidalem Platin und stellte fest, daß es negativ gegen das Wasser geladen ist. Durch gewisse Zusätze (z. B. Alkohol) gelang es ihm jedoch, die Potentialdifferenz des Platins gegen die Flüssigkeit zum Verschwinden zu bringen, ja sogar umzukehren, während bei Zusatz eines Elektrolyten (KCl) die Potentialdifferenz unverändert blieb.

W. BILTZ[4] stellte eine Reihe von Versuchen mit reinen, dialysierten Hydrosolen an und fand ebenfalls, daß im allgemeinen Hydroxylverbindungen positiv geladen sind, während die übrigen Kolloide unabhängig von ihrer chemischen Natur gegen Wasser negative Ladung tragen. Die Versuchsresultate finden sich in der folgenden Zusammenstellung:

[1] Bull. Acad. Roy. Belg. (3) **35.** 780—784. 1898. — [2] „Anorganische Kolloide." p. 76. — [3] Z. f. Elektr. **8.** 638—642. 1902. — [4] Ber. **37.** 1095—1116. 1904.

Negative Hydrosole (wandern zur Anode)	Positive Hydrosole (wandern zur Kathode)
Platin (nach BREDIG)	Ferrihydroxyd
Gold (nach ZSIGMONDY)	Aluminiumhydroxyd
Selen	Chromhydroxyd
Schwefelkadmium	Thoriumhydroxyd
Schwefelantimon	Zirkoniumhydroxyd
Schwefelarsen	Cerihydroxyd
Zinnsäure	
Molybdänblau	
Wolframblau	
Vanadinpentoxyd	

Kieselsäurelösung erwies sich bei quantitativen Überführungsversuchen als negativ geladen.

Wie aus den mitgeteilten experimentellen Tatsachen hervorgeht, besteht bei allen Hydrosolen eine elektrische Potentialdifferenz zwischen Kolloidteilchen und Wasser. Folgen nun die Hydrosole der Metalle, Metallsulfide, sauren Oxyde usw. vollständig den Gesetzen, welche bezüglich der elektrischen Fortführung in mechanischen Suspensionen als bestehend erwiesen wurden, so zeigt sich bei den positiv geladenen Hydrosolen eine Abweichung, indem sich hier eine elektrostatische Potentialdifferenz ausbildet, bei der das Wasser trotz seiner hohen Dielektrizitätskonstante (vgl. die COEHNsche Regel p. 41), negativ geladen ist. Die Art des Zustandekommens dieser Potentialdifferenz ist nicht aufgeklärt; möglicherweise bringen die neueren Untersuchungen über die Änderung der Wanderungsrichtung durch bestimmte Wahl von Zusätzen Klarheit über diese Frage. Die oben erwähnten Arbeiten von W. B. HARDY und J. BILLITZER waren hierfür zunächst grundlegend und hatten, wie später gezeigt wird, auch in anderer Beziehung zu wichtigen theoretischen Folgerungen geführt. Weitere wichtige Ergebnisse lieferten die Untersuchungen von J. PERRIN,[1] aus denen die bedeutsame Tatsache hervorgeht, daß Größe und Vorzeichen der elektrischen Osmose und Elektrisierung durch Kontakt bei Anwendung des Wassers als Medium durch geringe Spuren gewisser Ionen beeinflußt werden. Ein in neutralem Wasser neutraler poröser Stoff ladet sich in Wasser, das 1 Molekül Säure auf 5 Millionen Moleküle Wasser enthält, positiv, in schwach basischem Wasser hingegen negativ. Die Versuche wurden mit porösen Pulvern von violettem Chromchlorid, CoO, ZnO, ZnS, NiO, CuO usw. angestellt, wobei die Tatsache erkannt wurde, daß namentlich der Einfluß von $H^{\cdot}$ und OH'-Ionen so bedeutend ist, daß er die Empfindlichkeit von Indikatorreaktionen übertrifft. Einwertige Ionen ($Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, $NH_4^{\cdot}$, Cl', NO_3' usw.) sind weniger wirksam; mehrwertige Ionen zeigen je nach ihrer Ladung verschiedene Wirksamkeit, Kationen beeinflussen die Wirkung gleichzeitig vorhandener $H^{\cdot}$-Ionen nicht, setzen jedoch die von OH'-Ionen stark herab, ebenso paralysieren mehrwertige Anionen die Wirkung des $H^{\cdot}$-Ions. Untersucht wurden diesbezüglich Mg, Ca, Ba, Co, Mn, Co; SO_4, CO_3, C_2O_4, PO_4, usw.

Im Anschlusse an die eben dargelegten Wirkungen des Stromes, welche sich in der Fortführung feiner Teilchen nach einem der Pole äußern, möge auf einige Versuche hingewiesen werden, bei denen gewissermaßen eine Abstoßung der Teilchen von beiden Elektroden stattfindet. Derartige Beobachtungen wurden von O. LEHMANN[2] bei Suspensionen in Gelatine und von J. C. BLAKE[3] bei kolloidaler Goldlösung gemacht. Wird z. B. Goldhydrosol in ein U-rohr gebracht,

[1] C. rend. **136.** 1388—1391. 1903; **137.** 513—514, 564—566. 1903. — [2] Z. phys. Ch. **14.** 301—316. 1894. — [3] Sill. Ann. Journ. (4) **16.** 433—441. 1903; Z. anorg. Ch. **39.** 72—83. 1904.

so sammelt sich, falls mittels zweier in die Schenkel eingeführter Elektroden ein konstanter Strom durchgeleitet wird, nach einiger Zeit zwischen den Polen an der Biegung des U-rohres eine rote Wolke von Gold an, welche sich in reinem Wasser wieder leicht zu Goldhydrosol löst. BLAKE erklärt diese Erscheinung so, daß die ursprünglich negativ geladenen Goldteilchen ihre Ladung an der Anode abgeben und sich dann mit + Ladung entfernen; indem diese zurückwandernden Teile den — Teilchen begegnen bilden die beiden eine Art von Verbindung entgegengesetzt geladener Partikeln, welche sich eben in der Wolkenbildung zwischen den Elektroden äußert.

7. Elektrische Leitfähigkeit kolloidaler Lösungen.

Alle Versuche, die elektrische Leitfähigkeit kolloidaler Sole zu bestimmen, ergaben, daß diese fast immer einen gewissen, wenn auch sehr geringen Betrag erreicht. Die Frage, ob diese Leitfähigkeit in der Bewegung der geladenen Teilchen zu einer der Elektroden oder in den vorhandenen geringen Mengen von Elektrolyten ihre Ursache hat, ist nicht völlig entschieden, doch neigen die Ansichten im allgemeinen der Annahme des letzterwähnten Grundes zu.

C. BARUS und E. A. SCHNEIDER [1] hatten bereits gefunden, daß Silberhydrosol fast ein vollkommener Isolator ist, so daß seine minimale Leitfähigkeit den unvermeidlichen Verunreinigungen durch Elektrolyte zuzuschreiben sei.

J. BILLITZER [2] konnte die Leitfähigkeit von kolloidaler Platinlösung messen und ermittelte experimentell, daß das zerstäubte Metall die Leitfähigkeit des verwendeten Wassers auf das 1,5fache bis 3fache vermehrt, wie aus folgenden Angaben hervorgeht:

Leitfähigkeit des Wassers: $0,81 \cdot 10^{-6}$,
Leitfähigkeit des Platinhydrosols: $1,14 \cdot 10^{-6}$ bis $1,59 \cdot 10^{-6}$.

W. R. WHITNEY und J. C. BLAKE [3] beobachteten, daß die Leitfähigkeit von kolloidaler Goldlösung auch nach sehr langer Dialyse 5—6 mal so groß ist, als die des Außenwassers.

G. E. MALFITANO [4] suchte der oben angedeuteten Frage näherzutreten, ob die Leitfähigkeit den kolloidalen Teilchen selbst, oder den gelösten Verunreinigungen zuzuschreiben sei. Die kolloidalen Lösungen wurden zu diesem Zwecke durch eine Kollodiummembrane, die alle Kolloidpartikelchen zurückhält, filtriert. Es zeigte sich, daß die Leitfähigkeit vor und nach dem Filtrieren den gleichen Wert besitzt; sowohl bei Ferrichloridlösung (die hydrolytisch abgespaltenes Eisenhydroxyd enthält) als auch bei Arsensulfidhydrosol und Eiweißlösung wurde die Leitfähigkeit der Filtrate bestimmt und es ergab sich, trotzdem das Filter ansehnliche Mengen von Kolloidniederschlag zurückhielt, nicht die geringste Änderung des Leitvermögens. Es folgt daraus, daß die gelösten Verunreinigungen die Leitung bedingen, während die Partikelchen selbst daran keinen Anteil nehmen.

J. DUCLAUX [5] nimmt an, daß die geringe Leitfähigkeit kolloidaler Lösungen zum Teile verunreinigenden Elektrolyten, zum geringen Teile jedoch dem Transport einer kleinen Elektrizitätsmenge durch die im Stromgefälle sich bewegenden Teilchen zuzuschreiben ist. Zur Ermittelung dieses Wertes wurde nach dem Vorgange von MALFITANO (s. oben) die kolloidale Lösung durch Kollodium filtriert und die Leitfähigkeit dieses von Kolloidteilchen befreiten Mediums von dem Leitvermögen des Kolloids abgezogen. Nach dieser Methode ergab sich zum Beispiel, daß den kolloidalen Teilchen von Ferrihydroxyd eine spezifische Leitfähigkeit von etwa $200 \cdot 10^{-6}$ zukommt.

[1] Z. phys. Ch. **8.** 278—298. 1891. — [2] Wien. Ber. **111.** 1393—1432. 1902. — [3] Journ. Americ. Chem. Soc. **26.** 1339—1387. 1904. — [4] C. rend. **139.** 1221—1223. 1904. — [5] C. rend. **140.** 1468—1471. 1905.

In jüngster Zeit hat W. PAULI[1] gefunden, daß Eiweiß, welches durch sorgfältigste Dialyse völlig gereinigt wurde, beinahe ein vollkommener Isolator ist; ein Strom von 250 Volt Spannung gab beim Durchgange durch eine derartige elektrolytarme Eiweißlösung nur 0,00002 Ampère. Wurde zu diesem Eiweiß nur eine minimale Menge Essigsäure zugesetzt, so daß der Gehalt der Flüssigkeit 0,005 normal war, so passierte unter denselben Versuchsbedingungen ein Strom von 0,0001 Ampère, ein Kochsalzzusatz bis zum Gehalte von 0,001 normal erhöhte die auftretende Stromstärke auf 0,00015 Ampère.

Diese Zahlen zeigen den wesentlichen Einfluß der geringsten verunreinigenden Elektrolytmengen auf die Leitfähigkeit des kolloidalen Mediums.

8. Zustandsänderungen kolloidaler Lösungen. Die Koagulation.

Wie schon mehrfach erwähnt wurde, ist es eines der charakteristischsten Kennzeichen kolloidaler Lösungen, daß durch gewisse Vorgänge der in scheinbar homogener Verteilung befindliche feste Körper zu größeren Aggregaten zusammentritt und sich mit einem Teil der Flüssigkeit, den er einschließt, von der Hauptmenge des flüssigen Mediums trennt.

Dieser Vorgang war schon GRAHAM bekannt; er sowie die älteren Forscher, welche sich mit Kolloiden beschäftigten, bezeichneten die derartig gebildete neue Form des Kolloids als „unlöslich geworden“ (gel), zum Unterschied von der ursprünglichen „kolloidalen Lösung“ (sol). Die Zustandsänderung selbst wurde, da sie an längst bekannte Reaktionen der Eiweißkörper erinnert, als Koagulation, wohl auch als Pektisation, Ausfällung, Ausflockung kolloidaler Sole bezeichnet.

Die Koagulation kolloidaler Lösungen kann durch Umstände der verschiedensten Art bewirkt werden. Manche Sole sind so unbeständig, daß sie nach kurzer oder längerer Zeit ohne jedes Hinzutun ausflocken. Durch Temperaturänderung (Erhitzen oder Gefrieren) werden viele kolloidale Lösungen ausgefällt, andere können hingegen lange Zeit gekocht werden, ohne sich zu verändern.

Durch Elektrolytzusatz werden die meisten Sole koaguliert, doch zeigen sich auch bei diesem Vorgang die verschiedenartigsten Erscheinungen. Kolloidale Metallösungen werden schon durch Spuren von Salzen ausgefällt, wobei sich die Aggregation der Teilchen oftmals durch charakteristische Farbenänderungen äußert. Lösungen von Eiweißkörpern werden dagegen nur durch bestimmte Salze koaguliert und sind gegen geringe Elektrolytmengen unempfindlicher als die Hydrosole der Metalle und Metallsulfide. Andere anorganische Hydrosole sind jedoch gegen Salze beständig, ja entstehen gerade durch Zufügung von geringen Elektrolytmengen zum Hydrogel.

Da das Verhalten der einzelnen kolloidalen Lösungen gegenüber Elektrolytzusätzen so überaus verschiedenartig und charakteristisch ist, wurde mehrfach vorgeschlagen, auf Grund dieser Verschiedenheit eine Einteilung der Kolloide in bestimmte Gruppen zu treffen. So pflegt man neuerdings nach dem Vorgange von J. PERRIN[2] die „hydrophilen Kolloide“, welche durch Zufügung von Elektrolytspuren koaguliert werden von den „nichthydrophilen Kolloiden“, die gegen Elektrolytzusatz wenig empfindlich sind, zu unterscheiden. Hierüber wird an späterer Stelle ausführlicher berichtet werden.

Die meisten anorganischen Kolloide werden durch Nichtelektrolyte nicht

[1] Beitr. z. chem. Phys. u. Path. 7. 531—547. 1906. — [2] Journ. de Chimie Phys. 3. 50. 1905.

koaguliert; Lösungen von Eiweißkörpern werden jedoch durch Alkohole, Phenole usw. ausgefällt.

Diese Fülle von Erscheinungen, für welche die eben angedeuteten Fälle nur einige Beispiele bieten, läßt sich nur nach folgendem allgemeinen Gesichtspunkte systematisch anordnen. Das unlösliche, ausgefällte Gel läßt sich entweder durch eine Umkehrung der Bildungsbedingungen wieder in das betreffende Sol überführen, die Zustandsänderung ist also reversibel; oder die Rückverwandlung des Gels in ein Sol ist durch einfache Mittel nicht mehr möglich, der Vorgang ist irreversibel.

Viele Experimentaluntersuchungen haben erwiesen, daß die Erscheinungen der irreversiblen Koagulation sich am reinsten bei anorganischen Hydrosolen, speziell bei jenen der Metalle und Metallsulfide zeigen. Bei den organischen Kolloiden, speziell den Eiweißkörpern bestehen kompliziertere Verhältnisse, indem unter ähnlichen Bedingungen reversible und auch irreversible Ausfällungen vorkommen. Es wird daher in der Folge die irreversible Koagulation anorganischer Kolloide getrennt von den physikalischen Zustandsänderungen organischer Kolloide erörtert.

Bezüglich der Nomenklatur der bei der Koagulation kolloidaler Sole entstehenden Gebilde möge erwähnt werden, daß nach dem Vorschlage von A. Lottermoser[1] die reversiblen Hydrogele auch als „feste Hydrosole", die hieraus entstehenden Hydrosole als „flüssige Hydrosole" bezeichnet werden.

A. Irreversible Koagulation anorganischer Hydrosole.

Der Vorgang der Ausfällung kolloidaler Lösungen durch verhältnismäßig geringe Mengen zugefügter Salze ist eine so auffällige Tatsache, daß zahlreiche Untersuchungen über den Mechanismus dieser Erscheinung, die dabei auftretenden Gesetzmäßigkeiten und anderen Vorgänge durchgeführt werden.

Wichtig ist zunächst die Kenntnis der von W. Spring[2] betonten Unterscheidung zweier Vorgänge nach dem Elektrolytzusatz: die kleinsten Teilchen des kolloidal gelösten Stoffes vereinigen sich zunächst zu größeren Flocken (Ausflockung), diese setzen sich dann unter dem Einfluß der Schwere ab (Sedimentation). Diese beiden Stufen des Koagulationsvorganges verlaufen unter Umständen gleichzeitig, da das Eintreten der zweiten Phase jedoch durch die Flockengröße und andere Einflüsse — wie Umschütteln, Geschwindigkeit des Zusetzens, Gehalt des Sols (vergl. H. Freundlich[3]) — bedingt wird, ist in den meisten Fällen nur die beginnende Ausflockung (Trübung des Sols) mit annähernder Sicherheit zu beobachten und auch diese Beobachtung unterliegt zur Erzielung vergleichbarer Ergebnisse gewissen Schwierigkeiten. Trotzdem ist es gelungen, eine Reihe interessanter Gesetzmäßigkeiten für die Koagulation anorganischer Hydrosole durch Elektrolyte zu finden.

a) Die Elektrolytschwelle.

Zahlreiche Versuche haben erwiesen, daß der zugefügte Elektrolyt eine bestimmte Minimalkonzentration, (den „Schwellenwert") übersteigen muß, um Koagulation zu bewirken. Bei manchen Elektrolyten ist diese allerdings sehr gering, bei anderen, schwächer wirkenden, muß sie höher gewählt werden.

Auch bei längerer Zeitdauer wirken Elektrolytmengen, welche unter dieser Grenze bleiben, auf das betreffende Hydrosol gar nicht ein, wie H. Freundlich[3] gezeigt hat. Wurde nämlich zu 100 ccm Arsensulfidhydrosol so viel KCl zugefügt, daß die Konzentration des letzteren 1,219 und 2,438 Millimol im Liter

[1] „Anorganische Kolloide". p. 2. — [2] Bull. Acad. Roy. Belg. (3) **38.** 483—521. 1900. — [3] Z. phys. Ch. **44.** 129—160. 1903.

betrug, so zeigte sich nach 340 Tagen weder äußerlich noch im Gehalte des Sols an As_2S_3 eine Veränderung gegen das von KCl freie Hydrosol. Eine kolloidale Lösung, die hingegen 3.9 Millimol im Liter enthielt, war in der gleichen Zeit so gut wie völlig ausgeflockt.

b) Die Fällungsregel.

Wie eben erwähnt wurde, zeigt es sich bei der Untersuchung der minimalen fällenden Menge Elektrolyt, daß manche Elektrolyte in ganz geringer Konzentration koagulieren — also eine intensive fällende Wirkung besitzen — während andere erst in größerer Konzentration den gleichen Einfluß ausüben.

Diese merkwürdige Tatsache veranlaßte zahlreiche Versuche, welche auf die Feststellung der koagulierenden Kraft verschiedener Elektrolyte in bezug auf anorganische Hydrosole hinzielten. Schon H. Schulze[1] stellte Fällungsversuche mit Arsensulfidhydrosol an, auf welches er verschiedene Salzlösungen einwirken ließ und fand, daß die koagulierende Kraft gleicher Mengen verschiedener Salze auffallende Differenzen zeigt. Die Versuche wurden im Prinzipe so ausgeführt, daß jene Konzentrationen der Salzlösungen bestimmt wurden, welche innerhalb einer gewissen Zeit und unter gleichen Bedingungen eine Ausflockung des Hydrosols verursachten, die sich durch eine deutlich sichtbare Trübung äußerte.

Um die den verschiedenen Elektrolyten eigentümlichen Intensitäten der Koagulationswirkung vergleichen zu können, wurde als „molekulares Fällungsvermögen“ eines Elektrolyten der reziproke Wert der Konzentration in g-Molen im Liter angegeben, welche erforderlich ist, um ein bestimmtes Sol in der oben gekennzeichneten Weise zu koagulieren.

Wurde nun zum Beispiel das Fällungsvermögen des Jodkaliums als Einheit angenommen, so ergaben sich für dieses bei anderen fällenden Salzen die folgenden Zahlen:

KCl	2.5
Na_2SO_4 . . .	2.5
$CaCl_2$ . . .	80
$MgCl_2$ . . .	182
$ZnSO_4$ . . .	60
Al_2Cl_6 . . .	1518
$Al_2(SO_4)_3$ . . .	957

Es zeigt sich also, daß die koagulierende Kraft eines Salzes für Arsensulfidhydrosol von der Wertigkeit des Kations abhängt und von jener des Anions unabhängig ist. Um die gleiche fällende Wirkung hervorzubringen müssen demnach etwa folgende relative Konzentrationen von Salzen einwirken:

$$K' : K'' : K''' = 350 : 20 : 1 \quad ,$$

wobei K', K'', K''' die Konzentration des Elektrolyts mit ein-, zwei- und dreiwertigem Kation bezeichnet.

Zu ähnlichen Ergebnissen gelangten W. Spring und G. de Boeck[2] bezüglich des kolloidalen Kupferhydroxyds, E. Prost[3] bei Schwefelkadmiumhydrosol, H. Picton und E. Linder[4] bei Schwefelantimon, A. Lottermoser und E. von Meyer[5] bei Silberhydrosol. W. B. Hardy[6] zog außer Goldsol und kolloidaler Kieselsäure das positiv geladene kolloidale Eisenhydroxyd in den Kreis seiner Betrachtung. Die wichtigen Ergebnisse dieser Arbeit gehen aus der folgenden

[1] J. f. prakt. Ch. (2) **25**. 431—452. 1882. — [2] Bull. soc. chim. Paris. (2) **48**. 165—170. 1887. — [3] Bull. Acad. des sciences Bruxelles. (3) **14**. 312. 1887. — [4] Journ. Chem. Soc. **67**. 63. 1895. — [5] J. f. pr. Ch. (2) **57**. 540—543. 1898. — [6] Proc. Roy. Soc. London. **66**. 110—125. 1899.

Zusammenstellung einiger Versuchsresultate hervor, in welcher die Konzentration des betreffenden Elektrolyten, die eben Ausfällung hervorruft, in Grammäquivalenten pro Liter angegeben ist.

Elektrolyt:	Goldhydrosol	Mastix-suspension	Ferrihydroxyd-hydrosol
KOH	0,09		0,001
K_2SO_4	0,026	0,24	0,0006
NaCl	0,013	0,12	0,5
$BaCl_2$	0,004	0,022	0,001
$MgSO_4$		0,028	0,0005
HCl	0,008	0,004	0,5
HNO_3	0,008	0,004	0,5
H_2SO_4	0,008	0,004	0,002
Oxalsäure		0,009	0,002
Zitronensäure			0,0007

Die Angaben der Kolumne 1 bestätigen die früher bezüglich der Wirkung des Kations auf negativ geladene Kolloide aufgestellte Regel; aus Kolumne 3 geht folgende weitere interessante Gesetzmäßigkeit hervor: die koagulierende Kraft eines Elektrolyten bezüglich positiv geladener Kolloide (Eisenhydroxyd usw.) hängt von der Wertigkeit des Anions ab und ist von jener des Kations unabhängig.[1]

Hardy gibt den beiden bezüglich der Fällungswirkung von Elektrolyten aufgefundenen Gesetzen folgenden gemeinsamen Ausdruck:

„Das Fällungsvermögen eines Salzes ist durch die Wertigkeit eines seiner Ionen bestimmt. Das vorherrschende Ion ist entweder das negative oder positive, je nachdem die kolloidalen Teilchen sich in einem Potentialgefälle stromab- oder aufwärts bewegen. Das koagulierende Ion hat immer entgegengesetzte elektrische Ladung als das Teilchen."

Weitere ausführliche Untersuchungen von H. Freundlich[2] bestätigen im allgemeinen die eben erörterten Gesetzmäßigkeiten. Von negativ geladenen Kolloiden wurden die Hydrosole des Platins und Arsensulfids untersucht, während das Eisenhydroxydhydrosol als typisches Beispiel für positiv geladene Kolloide neuerdings bezüglich seines Verhaltens gegen Elektrolyte geprüft wurde. Folgende Tabelle enthält die experimentell ermittelten Elektrolytmengen, welche in einer Eisenhydroxydlösung vom Gehalt 10.3 Millimol $Fe(OH)_3$ im Liter eben Ausflockung bewirkten.

Elektrolyt	Konzentration in Millimol pro Liter
NaCl	9,25
KCl	9,03
$\frac{BaCl_2}{2}$	9,64
KNO_3	11,9
$\frac{Ba(NO_3)_2}{2}$	14,0
K_2SO_4	0,204
$MgSO_4$	0,217
H_2SO_4	0,5

[1] Die Bedeutung der Angaben in Kolumne 3 wird später (p. 59) erörtert. — [2] H. Freundlich, „Über das Ausfällen kolloidaler Lösungen durch Elektrolyte." Diss. Leipzig. 1903; Z. phys. Ch. 44. 129—160 (1903).

Für die Tatsache des Einflusses der Wertigkeit der Ionen auf die fällende Wirkung eines Elektrolyten wurden verschiedene Erklärungen gegeben. (W. B. HARDY[1] suchte zunächst die Fällungswirkung mit dem osmotischen Druck der Elektrolytlösung in Zusammenhang zu bringen und wies auf die Beziehungen zur elektrischen Leitfähigkeit hin.) WHETHAM[2] hat über diese Erscheinung folgende theoretische Betrachtung mit Hilfe der Wahrscheinlichkeitsrechnung angestellt. Es wird vorausgesetzt, daß zu einer Aggregation einer gewissen Anzahl kolloidaler Teile eben die Ladung eines dreiwertigen Ions erforderlich ist, dann wird zur Erzeugung derselben Wirkung, da die Ladung der Ionen proportional ihrer Valenz ist, das Zusammentreffen von zwei zweiwertigen und drei einwertigen Kationen nötig sein. Wird ein Kolloidpartikelchen als fix angenommen, so ist bei einer Konzentration C_1 der Lösung die Möglichkeit, daß ein einwertiges Ion in die Wirkungssphäre des Teilchens gelangt AC_1, wobei A konstant ist; für zweiwertige Ionen ergibt sich diese Möglichkeit mit $(AC_2)^2$, für dreiwertige mit $(AC_3)^3$, wobei C_2 und C_3 die Konzentration der Salzlösung von zwei- bzw. einwertigem Ion bezeichnen und angenommen wird, daß A annähernd gleichen Wert hat. Sollen diese Lösungen äquikoagulierende Kraft haben, so muß die Häufigkeit des Zusammentreffens von Kolloidteilchen und Ion gleich sein, also:

$$AC_1 = A^2C_2{}^2 = A^3C_3{}^3 = B \text{ (konst)}$$

$$C_1 = \frac{B}{A} \quad , \qquad C_2 = \frac{\sqrt{B}}{A} \quad , \qquad C_3 = \frac{\sqrt[3]{B}}{A} \quad ,$$

daher

$$C_1 : C_2 : C_3 = B : \sqrt{B} : \sqrt[3]{B} \quad .$$

Unter der Voraussetzung, daß die Annäherung an die Wirklichkeit durch die Abänderung der obigen Proportion in

$$C_1 : C_2 : C_3 = B : \sqrt[\frac{3}{2}]{B} : \sqrt[3]{B} \tag{I}$$

eine bessere wird, ergibt sich, wenn $\sqrt[3]{B} = K$

$$C_1 : C_2 : C_3 = K^3 : K^2 : K \quad , \tag{II}$$

oder wenn statt der Konzentrationen deren reziproke Werte, die spezifischen molekularen Koagulationskräfte R (also die reziproken Werte der Volumina von eben koagulierend wirkenden Lösungen, die je ein g-Molekül enthalten) eingeführt werden:

$$R' : R'' : R''' = K : K^2 : K^3 \quad . \tag{III}$$

Diese Beziehung stimmt mit der bereits erkannten Tatsache überein, daß das Fällungsvermögen (s. oben) mit der Wertigkeit des fällenden Ions im Verhältnis des Quadrats und Kubus zunimmt.

Die nach Proportion I für B als Schwellenwert eines einwertigen Kations in bezug auf ein Hydrosol berechneten Werte stimmen mit den experimentell von SCHULZE (vgl. p. 48) ermittelten Zahlen sehr gut überein.

W. B. HARDY[3] versuchte insbesondere gesetzmäßige Beziehungen zwischen den Leitfähigkeiten von Elektrolyten und deren Koagulationswirkung auf kolloidale Sole aufzufinden. Es wurde hierbei die bemerkenswerte Tatsache festgestellt, daß die elektrischen Leitfähigkeiten von Säurelösungen, die auf negativ geladene Hydrosole gleiches Fällungsvermögen ausüben, ebenso jene von Alkali-

---

[1] l. c. — [2] Philos. Mag. (5) **48.** 474—477. 1899; Z. phys. Ch. **32.** 637. 1900. — [3] Proc. Roy. Soc. London. **66.** 110—125. 1899; Z. phys. Ch. **33.** 385—400. 1900.

lösungen, die bezüglich positiv geladener Hydrosole äquikoagulierend wirken, untereinander annähernd übereinstimmen.

Hingegen zeigen die Leitfähigkeiten von Säurelösungen, die bezüglich positiv geladener Kolloide gleiche Koagulationswirkung haben, große Differenzen, ebenso auch jene von Alkalien, die auf negative Hydrosole äquikoagulierend wirken.

Diese Tatsache ist aus folgenden Zahlenangaben zu ersehen, welche die Werte der spezifischen Leitfähigkeiten (mit 10^{13} multipliziert) bei einer Temperatur von 16—17° für Säuren in jener Konzentration angeben, die bezüglich der in dor Tabelle bezeichneten Art von Teilchen eben Ausflockung bewirken:

		Mastix (elektronegativ)	Ferrihydroxyd (elektropositiv)
H′	HCl	14,5	1650
	HNO_3 . . .	14,3	1589
H″	Essigsäure . .	12,6	
	H_2SO_4 . . .	13,2	6,8
	Oxalsäure . .	14,4	3,4
H‴	H_3PO_4 . . .	13,9	
	Zitronensäure .		0,7

Theoretische Schlußfolgerungen, welche Hardy aus dieser experimentell festgestellten Tatsache zu ziehen suchte, sind wenig übersichtlich und können daher hier übergangen werden.

Es mag schließlich erwähnt werden, daß E. Jordis [1] die Gesetzmäßigkeiten der Fällungsregel chemischen Wirkungen des fällenden Elektrolyten auf das betreffende Hydrosol zuschreibt.

c) Adsorption des fällenden Elektrolyten. Einfluß der Hydrolyse.

Bei Fällungsversuchen mit Arsensulfidhydrosol beobachteten E. Linder und H. Picton [2], daß Bariumchlorid durch das ausfallende Hydrogel teilweise zersetzt wird, indem eine geringe Menge Barium im Niederschlag bleibt, während die entsprechende Menge Salzsäure frei wird. Es gelang nicht, durch noch so sorgfältiges Auswaschen das Barium zu entfernen, hingegen konnte es durch Waschen mit der Lösung eines anderen Salzes durch das entsprechende Kation ersetzt werden.

W. R. Whitney und J. E. Ober [3] fanden bei Fortsetzung dieser Untersuchung durch analytische Bestimmung der Menge des zurückgehaltenen Kations und der freien Säure, daß das koagulierte Arsentrisulfid äquivalente Mengen der verschiedenen Metallhydroxyde aus den verschiedenen Salzen zurückhält, wie aus der folgenden Zusammenstellung hervorgeht. Die Berechnung in Kolumne 3 wurde auf Grundlage des adsorbierten Bariumgewichts nach den entsprechenden Äquivalenten durchgeführt:

	100 ccm des Kolloids adsorbiertem Gramme:	
	beobachtet	berechnet
Ca	0,0019 0,0020	0,0022
Sr	0,0036 0,0041	0,0049
Ba	0,0076	0,0076
K	0,0036	0,0043

[1] Z. f. Elektr. **10.** 509—518. 1904. — [2] Journ. Chem. Soc. **67.** 63. 1895. — [3] Journ. Americ. Chem. Soc. **23.** 842—863. 1902.

Diese Tatsache weist auf einen gewissen Zusammenhang zwischen Wertigkeitseinfluß und hydrolytischer Spaltung hin.

Schon W. SPRING[1] hatte die intensivere Fällungswirkung von Salzen mit mehrwertigen Kationen der stärkeren hydrolytischen Spaltung der betreffenden Salze zugeschrieben, so daß die Ausflockung nicht auf einer Wirkung der mehrwertigen Ionen, sondern auf einer gemeinsamen Fällung mit den durch Hydrolyse abgespaltenen Hydratmolekülen beruhen würde. Auch G. BREDIG[2] deutet an, daß der Einfluß der Wertigkeit des Kations auf den größeren Gehalt an hydrolytisch abgespaltener Säure in Salzen mehrwertiger Metalle zurückzuführen sei.

H. FREUNDLICH[3] bestreitet indes einen Einfluß der Hydrolyse, weil Salze des Berylliums und Uranyls, welche als beträchtlich hydrolytisch gespalten erkannt wurden, sich nicht anders verhielten als andere Salze mit gleichwertigem Kation.

Indessen haben die neueren Arbeiten von W. BILTZ[4] den Zusammenhang zwischen Hydrolyse und Fällungsregel klargelegt und damit eine zwanglose Begründung dieser Regel ergeben, worüber an späterer Stelle Näheres darüber gesagt wird.

d) Farbenveränderungen von Metallhydrosolen.

Der Vorgang der Ausflockung kolloidaler Metallösungen durch Elektrolyte wird oftmals durch charakteristische Farbenveränderungen eingeleitet, welche an sich schon irreversible Zustandsänderungen sind.

Derartige Erscheinungen hatte bereits FARADAY[5] bei der durch Reduktion von Goldchlorid mittels Phosphor erhaltenen kolloidalen Goldlösung beobachtet; R. ZSIGMONDY[6] fand, daß ein Zusatz von wenig Kochsalz oder verdünnter Säure zu Goldhydrosol einen momentanen Farbenumschlag der roten Färbung in Blau bewirke und vermutete, daß im blaugefärbten Gold das Metall schon zu größeren Teilchen vereinigt sei.

Die größte Mannigfaltigkeit zeigt hierin das Silberhydrosol, welches nach Untersuchungen von CAREY LEA[7] und E. VON MEYER und A. LOTTERMOSER[8] in den verschiedensten Färbungen von dunkelkaffeebraun, braunrot bis braunviolett auftritt, welch letztere Farbe bei weiterem Elektrolytzusatz plötzlich in ein tiefes Grün umschlägt. Dann erst tritt Ausscheidung des Silbers ein.

Durch passende Wahl der Konzentrationsverhältnisse konnten A. GUTBIER und F. RESENSCHECK[9] bei der Reduktion von Goldchlorid mittels salzsauren Phenylhydrazins verschiedene Färbungen von Goldhydrosol und deren Übergänge: rot, purpurrot, rotviotett, blauviolett bis tiefblau erhalten, wobei der allmählich steigende Zusatz des Reduktionsmittels die graduellen Farbenveränderungen bewirkte.

Es ist festzuhalten, daß in allen beschriebenen Fällen die Flüssigkeit klar bleibt, durch Dialyse gereinigt werden kann und in diesem Zustande ebenso haltbar bleibt wie das ursprüngliche Hydrosol. Erst bei weiterem Zusatz von Elektrolyt tritt völlige Ausflockung ein.

Der Grund für diese Farbenerscheinungen wurde vielfach in Änderungen der Teilchengröße des betreffenden kolloidalen Metalls gesucht, doch haben ausführliche Experimentaluntersuchungen von R. ZSIGMONDY[10], welche die Größe der Teilchen in verschieden gefärbten Goldlösungen ultramikroskopisch ermittelten, gezeigt, daß ein solcher Zusammenhang nicht besteht. Einige charakteristische Resultate sind in der folgenden Tabelle angegeben.

---

[1] Rec. Trav. chim. Pays-Bas. **19.** 204—236. 1900. — [2] „Anorganische Fermente." p. 15, Fußnote. — [3] „Über das Ausfällen kolloidaler Lösungen durch Elektrolyte." Diss. Leipzig. 1903. p. 12. — [4] Ber. **37.** 1095—1116. 1904. — [5] Philos. Mag. (4) **14.** 401—417, 512—539. 1857. — [6] Z. f. Elektr. **4.** 546—547. 1898. — [7] Sill. Am. Journ. (3) **37.** 476—491; **38.** 47—50, 237—240. 1889; **41.** 179—90, 482—489. 1891. — [8] J. pr. Chem. (2) **56.** 241—247. 1897. — [9] Z. anorg. Ch. **39.** 112—114. 1904. — [10] „Zur Erkenntnis der Kolloide." Abschnitt VIII und X.

Farbe des Goldhydrosols	Berechnete mittlere Teilchengröße in $\mu\mu$	Farbe der Goldteilchen
rosa	ca. 6	
hochrot I	ca. 10	grün
„ II	ca. 15,5	grün und gelb
„ III	ca. 18	grün
„ IV	ca. 32	grün
violettrot I	ca. 23	gelb und grün
„ II	ca. 32	rot, grün, gelb
„ III	ca. 75	grün, gelb, rot
violett	ca. 35	gelb, rot, grün
blauviolett	ca. 54	goldgelb
hellviolett	ca. 95	gelb
schmutzig blau. . .	ca. 30	kupferrot
purpurrot	ca. 38	gelbgrün

Da demnach eine Beziehung zwischen Teilchengröße und Farbe nicht erkennbar ist, bezeichnet ZSIGMONDY die Voraussetzungen der Arbeit von K. STOECKL und L. VANINO[1] sowie jener von F. EHRENHAFT[2] (vgl. p. 23), welche aus der Lichtabsorption der Metallsole Schlüsse auf die Größe der darin enthaltenen Teilchen zu gewinnen suchen, als unrichtig. Denn aus der oben gegebenen Tabelle geht hervor, daß es sehr verschieden große Goldteilchen sind, welche vornehmlich grünes Licht abbeugen und einer Flüssigkeit, in der sie verteilt sind, eine Lichtabsorption erteilen können, deren Maximum im Grün liegt. Dasselbe gilt für Teilchen, welche hauptsächlich gelbes und rotes Licht abbeugen. Für die Lichtabsorption hat daher wahrscheinlich nicht die Größe der Teilchen allein, sondern der Einfluß anderer noch unbekannter Faktoren, wie Form der Teilchen, Substanz des Metalles usw. wesentliche Bedeutung (vgl. hierüber auch p. 24).

Die eigentliche Ursache des Farbenumschlages wurde von F. KIRCHNER und R. ZSIGMONDY[3] auf die Annäherung der Goldteilchen bei der Flockenbildung zurückgeführt, die Teilchenvergrößerung an sich hat, wie schon erwähnt wurde, keinen Einfluß auf das Eintreten dieser Erscheinung. Eine experimentelle Stütze fand diese Annahme durch die Untersuchung von Goldgelatinepräparaten, welche durch Zusatz von kolloidaler Goldlösung zu Gelatine erhalten wurden. Derartige Präparate zeigen nach dem Eintrocknen eine schmutzigviolette oder blaue Farbe, werden aber beim anfeuchten wieder rot. Unter dem Mikroskop ließen sich in dem eingetrockneten Präparat intensiv gefärbte, kleine Körper erkennen, die in einer farblosen Grundmasse lagen und aus einer großen Anzahl submikroskopischer Teilchen bestehen. Beim Aufkochen mit Wasser wurde die ursprüngliche Zerteilung des Goldes wiederhergestellt, zugleich trat auch die ursprüngliche Rotfärbung wieder auf. Es ist also gar nicht erforderlich, daß die Vereinigung der Teilchen zu größeren irreversibel ist. Der Farbenumschlag trat weiter auch ein, gleichgültig ob die ursprünglich im roten Hydrosol vorhandenen Teilchen kleiner oder größer waren und ob die erwähnten Körner aus gehäuften Teilchen groß oder klein waren.

Die Ergebnisse der experimentellen Beobachtung erhielten durch Anwendung rein theoretischer Überlegungen auf die in Rede stehenden Erscheinungen eine wesentliche Stütze. Die kleinen Goldteilchen, welche in einem Dielektrikum eingebettet sind, werden durch Lichtwellen zum Mitschwingen angeregt, wirken also im Sinne der elektromagnetischen Lichttheorie als optische Resonatoren.

---

[1] Z. phys. Ch. **30.** 98—112. 1899; **34.** 378—379. 1900. — [2] Wien. Ber. **112.** 182—211. 1903; siehe auch die Kritik von F. POCKELS, Physik. Zeitschr. **5.** 152—156. 1904, über diese Arbeit. — [3] Ann. Phys. (4) **15.** 573—595. 1904.

Nach der Theorie, welche nun M. PLANCK[1] für Strahlungsvorgänge aufgestellt hat, ergeben sich Beziehungen zwischen der gegenseitigen Entfernung im Äther ruhender Resonatoren und den entsprechenden Veränderungen der Absorptionskurve derartiger Medien. Die Veränderung der Anzahl von Resonatoren in der Volumseinheit ist allein für die Absorption maßgebend, indem eine Zusammendrängung der Resonatoren eine Erhöhung des Absorptionsmaximums, sowie eine Verbreiterung desselben und zwar schneller nach Rot als nach Blau bewirkt. Als die PLANCKsche Theorie mit gewissen Vorbehalten auf die Goldgelatinepräparate angewendet wurde, zeigte sich eine bemerkenswerte Übereinstimmung zwischen den von der Theorie geforderten und den durch Experiment ermittelten Absorptionskurven. Diese Tatsache bestätigt die Richtigkeit der Annahme, daß der Farbenumschlag seine Ursache in der Änderung der Teilchenabstände hat. —

e) Die Schutzwirkung von Kolloiden.

Zahlreiche organische Kolloide besitzen, wie schon erwähnt wurde, die Fähigkeit, in relativ geringen Mengen anorganischen Hydrosolen zugefügt, die letzteren gegen die koagulierende Wirkung durch Elektrolyte zu „schützen". Diese Tatsache wurde zunächst von E. VON MEYER und A. LOTTERMOSER[2] bei Silberhydrosol beobachtet, das bei Gegenwart von Eiweißsubstanzen keine Ausflockung durch Salzzusatz zeigte. — C. A. LOBRY DE BRUYN[3] erhielt durch Anwendung einer gelatinehaltigen Lösung zahlreiche anorganische Hydrosole in beständigem Zustande und A. LOTTERMOSER[4] verallgemeinerte diese Beobachtungen dahin, daß der Zusatz sehr beständiger Kolloide (Leim, Eiweiß usw.) hindernd auf die Gelbildung in unbeständigen Kolloiden wirkt.

Dieser Vorgang wurde in der Folge, wie oben dargelegt wurde (p. 7) vielfach mit Erfolg zur Herstellung und Haltbarmachung verschiedener Hydrosole benützt.

R. ZSIGMONDY[5] untersuchte weiterhin die relative Wirksamkeit der einzelnen schützend wirkenden Kolloide und fand, daß in dieser Beziehung beträchtliche Unterschiede bestehen. Die nach seinem Verfahren hergestellte kolloidale Goldlösung zeigt eine hohe Empfindlichkeit gegen Elektrolyte, $^1/_2$ ccm einer 10prozentigen Kochsalzlösung genügt, um einen Farbenumschlag von 5—10 ccm einer 0,005 bis 0,006 prozentigen roten Goldlösung in blau zu bewirken. Setzt man vorher jedoch etwas Leimlösung zu, so bleibt die Flüssigkeit auch bei Zusatz großer Mengen von Kochsalz unverändert. Verwendet man anstatt des Leims etwas Albumin, so muß man wesentlich mehr hiervon zusetzen, um dieselbe Wirkung zu erzielen, noch mehr jedoch bei einem Versuche, durch Dextrinzusatz die Goldteilchen vor dem Farbenumschlag zu schützen.

Um zu einem zahlenmäßigen Ausdruck für die schützende Wirksamkeit dieser Kolloide zu gelangen, arbeitete ZSIGMONDY mit einer sorgfältig hergestellten Lösung von 0,0053—0,0058 $^0/_0$ Goldgehalt sowie einer Kochsalzlösung, welche 100 g Kochsalz in 900 ccm Wasser enthielt. Diejenige Anzahl von Milligrammen Kolloid, welche eben nicht mehr ausreichte, um 10 ccm der bezeichneten Goldlösung vor dem Farbenumschlag durch ein 1 ccm Kochsalzlösung zu schützen, wurde als Goldzahl des betreffenden Kolloids bezeichnet. Die Ermittlung dieser Goldzahl geschah so, daß allmählich steigende Mengen einer Kolloidlösung von bekanntem Gehalt zugefügt wurden, solange, bis beim nachherigen Zusatz von Kochsalz kein Farbenumschlag in violett eintrat. Die sich derart ergebenden Goldzahlen sind

---

[1] Ann. Phys. (4) **1.** 69—122. 1900. — [2] J. f. prakt. Ch. (2) **56.** 241—247. 1897. — [3] Rec. Trav. chim. Pays-Bas. **19.** 236—249. 1900. — [4] „Über anorganische Kolloide." p. 50. — [5] Z. analyt. Ch. **40.** 697—719. 1902.

in der Größenordnung so verschieden, daß sie sich mit Erfolg zur Charakterisierung des betreffenden Kolloids verwenden lassen.

Einige von ZSIGMONDY bestimmte Goldzahlen von Handelskolloiden sind in nachstehender Tabelle verzeichnet.

Kolloid	Goldzahl	Bemerkung
Gelatine	0,005—0,01	
Russischer Leim . . .	0,005—0,01	
Kölner Leim	0,005—0,01	
Hausenblase	0,01 —0,02	
Casein	0,01	Durch wenig NH_3 in Lösung
Eieralbumin	0,15—0,25	Zwei verschiedene Handelssorten
	0,1—0,2	
Gummiarabikum Ia . .	0,15—0,25	
„ „ IIa . .	0,1	
„ „ IIIa . .	0,5—4	
Carrageen	0,5—1	
Dextrin	6—12	Zwei verschiedene Handelssorten
	10—20	
Weizenstärke	ca. 4—6	
Kartoffelstärke	ca. 25	
Rohrzucker	∞	

Die großen Differenzen dieser Goldzahlen gestatten in gewissen Fällen die Aufstellung charakteristischer Merkmale fester Kolloide, sowie den Nachweis von Qualitätsunterschieden und Verfälschungen. Eine Dextrinlösung, welche mit 1 % Leimlösung versetzt wird, zeigt z. B. eine Verminderung der Goldzahl von 10 auf 0,5—1.

Anderseits konnten FR. N. SCHULZ und R. ZSIGMONDY[1] die Goldzahl mit Erfolg zur Charakterisierung der durch fraktionierte Fällung des Eierklars gewonnenen Eiweißstoffe verwenden. Die folgende Zusammenstellung der gefundenen Ergebnisse zeigt die auffälligen Unterschiede der Goldzahlen des Ausgangsmaterials und seiner Einzelfraktionen.

Untersuchtes Kolloid	Goldzahl
Frisches Eierklar	0,08—0,15
MERCKs Albumin	0,1—0,3
Globulin	0,02—0,05
Ovomukoid	0,04—0,08
Kristallisiertes Albumin	2—8
Fraktion III (amorphes Albumin und Ovomukoid)	0,03—0,06

ZUNZ[2] hat ferner die Goldzahlen der durch Pepsinverdauung des Eiweiß entstandenen Albumosen (Protalbumose, Heteroalbumose, Synalbumose) bestimmt und W. BILTZ, MUCH und SIEBERT[3] ermittelten die Goldzahlen einiger Sera und Antitoxine.

Organische Kolloide vermögen jedoch nicht allein Goldhydrosol vor Ausflockung zu schützen, sondern ähnliche Schutzwirkung auch auf andere anorganische Sole zu äußern. So fanden A. MÜLLER und P. ARTMANN,[4] daß die Hydrosole von Schwefelarsen, Schwefelantimon, Schwefelkadmium durch organische Kolloide in ganz ähnlicher Weise gegen Elektrolyteinflüsse geschützt

[1] Beitr. z. chem. Physiol. u. Path. 3. 137—160. 1902. — [2] Archives intern. de Physiol. 1904. I. 427. — [3] BEHRINGs Beitr. z. exper. Therapie. 1904. Heft 10. — [4] Österr. Chem. Ztg. 7. 149—151. 1904.

werden, und daß sich ebenso wie bei Goldsol Differenzen in der Intensität der Schutzwirkung äußern, wie aus folgender Tabelle hervorgeht:

Metallsulfidlösung			Geringste Kolloidmenge in mg, welche die Ausfällung durch 5 %ige Kochsalzlösung verhindert					
Substanz	Gehalt	Verwendet ccm	Casein	Gummi	Leim	Hausenblase	Albumin	Dextrin
As_2S_3	0,05%	5	0,16	0,32	0,4	0,55	2,5	50
CdS	0,1 %	3	0,68	1,15	1,8	1,5	8	∞
Ag_2S	0,05%	5	0,06	0,13	0,18	0,18	0,6	∞

Quantitativ äußert sich demnach die Schutzwirkung organischer Kolloide auf Metallsulfidhydrosole anders als auf Metallhydrosole (Goldlösung).

Organische Kolloide, vor allem die Gelatine, vermögen in gewisser Hinsicht auch eine Schutzwirkung auf solartige Verteilungen von Halogensilberverbindungen auszuüben; da derartige Gebilde in den „Emulsionen“ der photographischen Platten vorliegen, spielen diese Erscheinungen bei den Vorgängen der Herstellung und Verwendung von Trockenplatten eine wichtige Rolle. Bereits A. LOTTERMOSER[1] hat die Ansicht vertreten, daß unsere jetzt benützten photographischen Platten das Hydrosol des Bromsilbers enthalten und C. A. LOBRY DE BRUYN[2] hat die Reifung der Gelatineplatten, d. h. deren im Verlaufe des Lagerns zunehmende Lichtempfindlichkeit darauf zurückgeführt, daß unter dem Einfluß vorhandener Elektrolyte eine allmähliche Vergröberung des Korns von Halogensilber sich vollzieht. Wie LÜPPO-CRAMER[3] neuerdings zeigte, ist der Gelatine hierbei eine wichtige schützende Wirkung zuzuschreiben, indem durch ihre Gegenwart die ausflockende (kornvergrößernde) Wirkung von Elektrolyten auf das kolloidale Halogensilber gewisser Elektrolyte überhaupt aufgehoben, anderer hingegen wesentlich verlangsamt wird.

Nach neueren Beobachtungen von LÜPPO-CRAMER[4] vermögen auch gewisse organische Farbstoffe (Erythrosin, Eosin und dgl.) das Hydrosol des Bromsilbers vor der Ausflockung durch Elektrolyte intensiv zu schützen. Bemerkenswert ist der Umstand, daß Eosin sogar die Schutzwirkung der Gelatine bezüglich des genannten Hydrosols übertrifft.

In vereinzelten Fällen können auch anorganische Kolloide merkliche Schutzwirkung ausüben. Hierauf beruht z. B. das KÜSPERTsche Verfahren zur Herstellung von Metallsolen in Kieselsäuregallerte (vgl. p. 7). Ferner wies W. BILTZ[5] darauf hin, daß nach seinem Verfahren hergestelltes Zirkoniumhydroxydhydrosol auf Goldhydrosol intensivere Wirkung äußert als selbst Gelatine, während R. RUER[6] zeigte, daß ein durch Dialyse von Zirkoniumoxychlorid erhaltenes, etwas Cl′-haltiges kolloidales Zirkoniumhydroxyd mit Silbernitrat keinen Niederschlag von AgCl gibt, so daß die Annahme berechtigt erscheint, das gebildete AgCl bleibt durch die Schutzwirkung des Hydroxydsols ebenfalls kolloidal gelöst. Auch Cl′-haltiges, durch Dialyse von Ferrichlorid erhaltenes Eisenhydroxydsol gibt aus demselben Grunde beim Zusatz von $AgNO_3$ keinen Niederschlag.

---

[1] „Anorganische Kolloide“. p. 65. — [2] Rec. trav. chim. Pays-Bas. **19.** 236—249. 1900. — [3] Photogr. Korresp. Nr. 553. p. 487—496. 1906; Nr. 556. p. 40—43. 1907. — [4] Z. f. Chem. und Ind. der Koll. **1.** 227—229. 1907. — [5] Ber. **35.** 4431—4438. 1902. — [6] Z. anorg. Ch. **43.** 85—93. 1905.

Zur Erklärung der Schutzwirkung wurden verschiedene Annahmen herangezogen. Am meisten Wahrscheinlichkeit dürfte folgende von H. BECHHOLD[1] vertretene Ansicht für sich haben. Sie bezieht sich allerdings auf eine Mastixsuspension, doch wird an späterer Stelle die weitgehende Analogie des Ausflockungsvorganges mechanischer Suspensionen mit jenem der Kolloide gezeigt, so daß auch bezüglich der Schutzwirkung die für Suspensionen ermittelten Gesetze auf anorganische Hydrosole Anwendung finden können. Nach G. QUINCKES[2] Untersuchungen breitet sich eine Flüssigkeit C an der gemeinsamen Grenzfläche zweier Flüssigkeiten A und B aus, sobald zwischen den Oberflächenspannungen folgende Beziehung besteht:

$$\alpha_{AC} + \alpha_{BC} < \alpha_{AB} \quad ,$$

wobei α_{AB} die Oberflächenspannung an der Grenzfläche zwischen A und B, α_{AC} jene an der Grenzfläche A und C usf. bedeutet. Die Ausbreitung findet also statt, wenn dadurch die Oberflächenspannung der gemeinsamen Grenzfläche vermindert wird. Im Falle des Schutzes von Mastixsuspension durch Gelatine sind die in Berührung gelangenden Körper Wasser (A), Mastix (B) und Gelatine (bzw. Gummi, Eiweiß, Serum usw., C). Die entsprechenden Werte sind nun:

$$\alpha_{AC} = 0$$
$$\alpha_{BC} = 0{,}4—1{,}6$$
$$\alpha_{AB} = 2$$

es sind daher alle Bedingungen zur Erfüllung der obigen Voraussetzung gegeben, C (Gelatine bzw. Gummi, Eiweiß usw.) wird sich an der Grenzfläche zwischen den Harzteilchen und Wasser ausbreiten, also die Mastixteilchen mit einer dünnen Schicht überziehen. Dadurch verhält sich nun das Teilchen gegen Ausflockungsmittel so, als bestünde es ganz aus Gelatine, wird also in diesem Zustande vor der Elektrolytwirkung geschützt. Auf diese Weise erklärt es sich auch, daß so ungemein geringe Mengen Gelatine die Ausflockung zu verhindern vermögen.

Auch die früher erwähnten, von H. BECHHOLD angegebenen Filtrationsversuche kolloidaler Lösungen (vgl. p. 27) vermochten in gewisser Hinsicht diese Annahme zu bestätigen, denn es zeigte sich, daß zugefügte Schutzkolloide das Passieren anorganischer Kolloide durch Filter begünstigen, vermutlich indem sie die Teilchen mit einer Schutzhülle überkleiden, welche deren Reibung an der Filterwand während der Filtration vermindert.

Von anderen Erklärungsversuchen seien kurz folgende erwähnt.

C. A. LOBRY DE BRUYN[3] schrieb das Ausbleiben gewisser Fällungsreaktionen in einem kolloidalen Milieu der verminderten Beweglichkeit der Teilchen zu und A. MÜLLER[4] nahm an, daß hierbei die Viskosität des flüssigen Mediums eine gewisse Rolle spielt.

Da jedoch schon ganz geringe Zusätze von Schutzkolloid, die kaum eine Änderung der Viskosität des Mediums bewirken können, intensive schützende Wirkung verursachen, dürfte diese Erklärung im allgemeinen nicht zureichen.

R. ZSIGMONDY[5] erklärt die Schutzwirkung organischer Kolloide auf Goldteilchen durch Aufnahme des gelösten Metallsalzes von den Amikronen des Schutzkolloids, so daß nach der Reduktion das entstandene Metall mit den Amikronen in einer so feinen Verteilung vereinigt bleibt, daß die Homogenität der Flüssigkeit nicht beeinträchtigt wird. Oder es wird das reduzierte Metall von den Amikronen des organischen Kolloids aufgenommen.

---

[1] Z. phys. Chem. **48.** 385—423. 1904. — [2] Ann. Phys. (3) **35.** 580—642. 1888. — [3] Ber. **35.** 3079—3082. 1902. — [4] Ber. **37.** 11—16. 1904. — [5] Verh. d. Vers. deutscher Naturf. und Ärzte. Hamburg. 1901. 168—172; „Zur Erkenntnis der Kolloide." p. 116, 144.

Im Ultramikroskop ließ sich nach ZSIGMONDY der Schutz von Goldteilchen durch Gelatine nicht deutlich wahrnehmen, doch war zu erkennen, daß beim Zusatz einer Gelatinemenge, welche eben genügte, um die Goldlösungen zu schützen, keine Veränderung der Beweglichkeit der Teilchen eintrat.

f) Die Ausflockung mechanischer Suspensionen. Analogien mit den Kolloiden.

Es ist eine längst bekannte Tatsache, daß fein gepulverte Mineralien und ähnliche Substanzen beim Aufschlämmen in Wasser lange Zeit suspendiert bleiben ohne sich abzusetzen. Eine derartige Suspension kann, falls die Teilchen genügend fein sind, unverändert filtrierbar sein und nur durch feinere physikalische Hilfsmittel ihre Inhomogenität äußern. Ein ähnliches Verhalten ist auch den kolloidalen Lösungen eigentümlich und die an früherer Stelle erfolgte Darlegung optischer Eigenschaften dieser Gebilde (p. 16) läßt die Analogie im Verhalten feiner Suspensionen mit dem kolloidaler Lösungen erkennen.

Doch äußert sich diese Analogie noch deutlicher in den Ausflockungserscheinungen derartiger Aufschlämmungen durch Elektrolytzusatz.

Zahlreiche ältere Arbeiten beschäftigen sich mit der Sedimentation in Wasser suspendierter Mineralpulver. So untersuchte Th. SCHEERER[1] Trübungen von Quarzteilchen und Pech und fand, daß deren Absetzen insbesonders durch sauer reagierende Flüssigkeiten — Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure — aber auch durch Salzlösungen, z. B. solche von Natriumphosphat, Alaun und Kupfervitriol begünstigt wird. — F. SCHULZE[2] fand, daß Trübungen von Tonteilchen mit klärenden Zusätzen (Alaun, Leim, Kalk usw.) einen voluminöseren Bodensatz geben als ohne solche. Kalkhydrat wirkt schon in ganz geringen Mengen (1:20000) klärend. — CH. SCHLOESING[3] beobachtete, daß destilliertes Wasser aus Ackererde klar oder trübe abfließt, je nachdem darin Kohlensäure enthalten war oder nicht. Tontrübungen, welche sonst monatelang klar blieben, wurden durch minimale Mengen von Kalk oder Magnesia in 24—48 Stunden ausgefällt. 1 kg Kalksalz würde nach diesen Versuchen zur Klärung von 20—50 cbm Wasser, welches eine Aufschlämmung enthält, genügen. SCHLOESING verweist auch auf die wesentliche Rolle, welche der Salzgehalt des Meerwassers bei der Sedimentation des einfließenden, getrübten Flußwassers spielt. — A. MAYER[4] untersuchte die Einwirkung von Salzlösungen auf die Absetzungsverhältnisse toniger Erden.

P. EBELL[5] stellte eine feine Suspension von Ultramarin in Wasser her, welche sich durch Filtrierpapier unverändert filtrieren ließ und in 2 cm dicker Schicht völlig durchsichtig und ungetrübt erschien. Eine derartige Aufschlämmung blieb in reinem Wasser monatelang unverändert, wurde jedoch durch die Zufügung kleiner Mengen von Ätznatron, Natriumsulfat, Natriumnitrit usw. ausgefällt. Auf Grund dieser Erscheinung verglich EBELL das Ultramarin hoher Verteilung mit SCHULZES kolloidalen Metallsulfiden und stellte die Frage auf, ob die Metallsulfidhydrosole sich nicht in einem Zustande ganz besonderer Aufschlämmung infolge feiner Zerteilung befänden.

J. THOULET[6] nahm an, daß der in der Flüssigkeit untergetauchte Körper sich mit einem Mantel des gelösten Stoffes überziehe, so daß die schwereren Teilchen nun zu Boden sinken.

W. H. BREWER[7] untersuchte die Sedimentation suspendierter Tonsilikate und C. BARUS[8] fand, daß nur Elektrolyte eine klärende Wirkung auf Trübungen durch fein verteilte Mineralpulver ausüben.

---

[1] Ann. Phys. (2) **82**. 219—229. 1851. — [2] Ann. Phys. (2) **129**. 366. 1866. — [3] C. rend. **70**. 1345—1348. 1870. — [4] Forsch. auf d. Gebiete der Agrikulturphysik. **2**. Heft 3. 1879. — [5] Ber. **16**. 2429—2432. 1883. — [6] C. rend. **99**. 1072—1074. 1884; **100**. 1002—1004. 1885. — [7] Sill. Am. Journ. (3) **29**. 1—5. 1885. — [8] Bull. of the U. S. Geolog. Survey. Nr. 36. 508—558. 1886.

Ausführliche Untersuchungen über diesen Gegenstand hat G. BODLÄNDER[1] angestellt. Sie bestätigen zunächst die eben erwähnte Beobachtung von BARUS, daß Nichtelektrolyte (z. B. Alkohole, Rohrzucker, Aceton, Phenol usw.) keinerlei Sedimentation bewirken, daß Elektrolyte erst nach Überschreitung einer bestimmten Konzentration, des „Schwellenwertes", klären. Um vergleichbare Angaben über die sedimentierende Wirkung verschiedener Elektrolyte zu erlangen, bestimmte dieser Forscher die Konzentration jener Mengen, welche die Klärungsgeschwindigkeit einer Kaolinsuspension verdoppeln. Die charakteristischen Ergebnisse dieser Untersuchung finden sich in folgender Zusammenstellung:

Elektrolyt	100 ccm Suspension enthielten: mg	Milligramm-Äquivalent
HNO_3	0,1008	0,0016
HCl	0,0618	0,0017
CCl_3COOH	0,2595	0,0016
$\frac{H_2SO_4}{2}$	0,0980	0,0020
$\frac{C_2O_4H_2}{2}$	16,6430	0,3700
$\frac{H_3PO_4}{3}$	0,5368	0,0183
$NaNO_3$	1,1320	0,0133
$NaOH$	47,3760	1,1856
$\frac{CaCl_2}{2}$	0,1634	0,0029
$\frac{Ba(OH)_2}{2}$	3,8205	0,3700
$\frac{MgCl_2}{2}$	0,0788	0,0016

BODLÄNDER verglich diese Ergebnisse mit den Leitfähigkeiten der betreffenden Elektrolyte und gelangte zu dem Schlusse, daß die Reihenfolge der Klärfähigkeit jener der elektrischen Leitfähigkeit parallel ist.

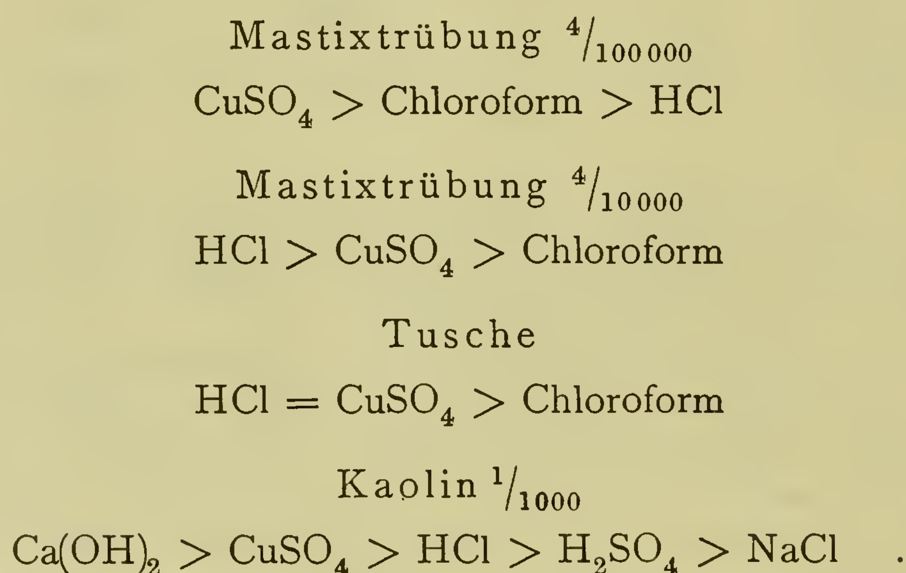
W. B. HARDY[2] stellte Versuche mit einer Mastixsuspension an und verglich die geringsten Konzentrationen an Elektrolyt, welche nötig sind, um Ausflockung zu erzielen. Einige Ergebnisse dieser Arbeit finden sich in der Tabelle auf p. 49 verzeichnet; es ergibt sich daraus, daß mechanische Suspensionen ähnlich wie negativ geladene Kolloide durch dreiwertige Kationen leichter als durch einwertige ausgeflockt werden, und daß die Wertigkeit des Anions ohne Einfluß ist. Auf die Beziehungen zwischen elektrischer Leitfähigkeit und sedimentierender Wirkung von Säuren und Alkalien auf Mastixsuspension wurde bereits an anderer Stelle (p. 51) hingewiesen.

W. SPRING[3] verfolgte diese Beziehungen weiter mit dem Unterschiede, daß er nicht die Leitfähigkeit äquikoagulierender Elektrolyte bestimmte, sondern daß er Medien von gleicher elektrischer Leitfähigkeit herstellte und deren Einfluß auf Mastixsuspension untersuchte. Derartige Lösungen wurden so hergestellt, daß man zunächst Konzentrationen wählte, welche annähernd der Leitfähigkeit der betreffenden Elektrolyte umgekehrt proportional waren und sodann mittels des Apparats von KOHLRAUSCH die einzelnen Lösungen durch vorsichtige Verdünnung auf dieselbe Leitfähigkeit brachte. Die untersuchte Mastixsuspension mußte, um vergleichbare Resultate zu ergeben, stets gleiche Konzentration be-

[1] Jahrb. f. Mineral. 1893. II. 147—168. — [2] Proc. of the Roy. Soc. 66. 110—125 1900. — [3] Rec. Trav. chim. Pays-Bas. 19. 204—236. 1900.

sitzen. Die Versuchsanordnung wurde so getroffen, daß man in kleinen Röhrchen die Trübung über die Elektrolytlösung vorsichtig überschichtete, so daß nach gewissen Zeiten die Höhen, bis zu denen im Versuchsröhrchen die Ausflockung von unten her fortschritt, beobachtet werden konnten. Es ergab sich, daß diese Höhen bei verschiedenen Salzen stark differieren; eine Beziehung zum Diffusionskoeffizienten konnte nicht gefunden werden, doch erstreckte sich die Klärwirkung mehrwertiger Metalle auf größere Höhen. Bei Verwendung von $CuSO_4$, $FeCl_2$, $MgCl_2$, $ZnCl_2$ Alaun zeigte die ausgeflockte Flüssigkeit saure Reaktion, die Flocken selbst enthalten bei Klärung stets Metall aus dem klärenden Salz (Cu, Al, Zn, Fe, Mg), woraus Spring auf eine Einhüllung der Mastixteilchen durch hydrolytisch abgespaltenes Metallhydroxyd schließt. In bezug auf die Fällungswirkung von Lösungen gleicher Leitfähigkeit wurde beobachtet, daß Aluminium-, Eisen-, Magnesiumsalze rasche Ausflockung bewirkten, während Alkalisalze nach 24 Stunden noch keinen sichtbaren Einfluß zeigten. Die Wertigkeit des Kations ist also für die Wirkung des Salzes maßgebend. Verschiedene Salze des Kaliums (KCl, KBr, KJ, K_2SO_4, KNO_3, $KClO_3$, HCOOK), ebenso verschiedene Säuren (HCl, HBr, $HClO_4$, HNO_3, H_2SO_4, H_3PO_4) zeigten untereinander gleiche Ausflockungsdauer, es folgt daraus, daß die ausfällende Wirkung vom Anion unabhängig ist. Auch aus diesen Versuchen ergibt sich also eine auffallende Analogie des Verhaltens von mechanischen Suspensionen und negativ geladenen kolloidalen Lösungen.

Im Gegensatze hierzu fand G. Quincke,[1] daß die Reihenfolge der Flockung in Mastixtrübung von deren Konzentration abhängig ist. Es zeigten sich z. B. folgende Beziehungen der Ausflockungsintensitäten, falls $^2/_1$ normale Elektrolytlösungen verwendet wurden:



Mastixtrübung $^4/_{100000}$

$CuSO_4$ > Chloroform > HCl

Mastixtrübung $^4/_{10000}$

HCl > $CuSO_4$ > Chloroform

Tusche

HCl = $CuSO_4$ > Chloroform

Kaolin $^1/_{1000}$

$Ca(OH)_2$ > $CuSO_4$ > HCl > H_2SO_4 > NaCl .

Hieraus würde im Gegensatz zu den Arbeiten von Barus, Hardy und Spring sich ergeben, daß die Fällungsregel für mechanische Suspensionen nicht gilt, sondern die Reihenfolge der Klärwirkung lediglich nach der Natur und Konzentration der trübenden Zusätze wechselt, daß ferner auch Nichtelektrolyte Klärwirkung ausüben.

In neuerer Zeit hat H. Bechhold[2] die Ausflockung von Mastixsuspensionen untersucht und fand Springs Beobachtung bestätigt, daß eine gewisse untere Grenze überschritten werden müsse, damit ein Elektrolyt ausfällend wirken könne, außerdem zeigte sich die Fällungsregel im allgemeinen als maßgebend. Weitere Versuche desselben Forschers hatten den Zweck, die Ausflockung von Bakterien

[1] Ann. Phys. (4) **7.** 57—96. 1902. — [2] Z. phys. Ch. **48.** 385—423. 1904.

und Agglutininbakterien,[1] welche in Wasser aufgeschwemmt ebenfalls Suspensionen bilden, zu prüfen. Auch derartige Suspensionen folgen im allgemeinen den genannten Gesetzen. Einige bemerkenswerte Zahlenangaben sind in folgender Tabelle vereinigt, wobei nur annähernde Vergleichswerte angegeben sind, welche die für Ausflockung nach 24 Stunden nötigen Mengen in mg-Äquivalenten im Liter bezeichnen:

	Mastix	Bakterien	Agglutininbakterien
NaCl	1000	∞	25
$AgNO_3$	125	25	1
HCl	10	1	0,5
H_2SO_4	10	1	0,25
$MgSO_4$	100	∞	2,5
$CaCl_2$	50	∞	4,5
$CdSO_4$	25	10	1
$Al_2(SO_4)_3$	0,5	0,25	0,25
$Fe_2(SO_4)_3$	0,5	0,5	0,1

Es ist zu ersehen, daß Bakterienaufschwemmungen durch ein- und zweiwertige Leichtmetallsalze überhaupt nicht gefällt werden; die erforderlichen Elektrolytmengen sind bei Bakterien am größten, bei Mastix geringer und bei Agglutininbakterien am kleinsten.

Als weitere Analogie der mechanischen Suspensionen mit den kolloidalen Lösungen ist noch zu erwähnen, daß auch die ersteren durch Schutzkolloide bis zu einem gewissen Grade vor Ausflockung durch Elektrolyte bewahrt bleiben. Wie A. Müller[2] gefunden hat, wird eine feine Suspension von rotem Phosphor in Wasser, welche längere Zeit haltbar ist, durch Kochsalzlösung sedimentiert; falls man jedoch vorher etwas Gelatine zugesetzt hatte, wird die Ausflockung bedeutend verzögert. Dextrin schützt die Phosphorteilchen ebenfalls vor Sedimentation, jedoch weitaus schwächer als Gelatine, Rohrzucker zeigt gar keine Schutzwirkung. — H. Bechhold[3] hat einige Versuche über die Hemmung der Ausflockungswirkung von Salzen auf Mastixsuspension und Bakterienaufschwemmungen bei Gegenwart von Gelatine, Gummiarabikum, Serum und Blutegelextrakt angestellt und fand, daß die Ausflockung von Suspensionen deutlich gehemmt wird, während sich bei Agglutininbakterien keine derartige Wirkung erkennen ließ und auch bei Bakterien eine Schutzwirkung durch organische Kolloide nicht sicher nachweisbar war. Bezüglich der Mastixsuspension gelangte dieser Forscher zu dem experimentell begründeten Schlusse, daß die Hemmungswirkung lediglich von der Konzentration der Trübung, nicht aber von jener des ausflockenden Salzes abhängt. — Mit diesen Beobachtungen stehen die von E. Fickendey[4] veröffentlichten Versuche im Einklang, nach welchen Gelatinelösung und insbesondere Tannin das Absetzen einer Tonaufschlämmung durch Elektrolytzusatz wesentlich zu verzögern vermag.

[1] Viele Bakterien bilden in Wasser oder Bouillon aufgeschwemmt eine trübe Flüssigkeit, aus der sie selbst nach Wochen nicht sedimentieren. Fügt man jedoch das Serum eines Tieres zu, dem man vorher gleichartige Bakterien injiziert hatte (Immunserum), so flockt die Bakteriensuspension aus. Diese Erscheinung wird als Gruber-Durhamsches Agglutinationsphänomen bezeichnet. Die Ausflockung erfolgt nur in Gegenwart von Salzen, nicht in salzfreien Lösungen. Als „Agglutininbakterien" sind Bakterien bezeichnet, die mit Immunserumsubstanz (Agglutin) beladen sind. — [2] Ber. **37.** 11—16. 1904. — [3] l. c. — [4] Journ. f. Landw. **54.** 343. 1906.

B. Reversible Zustandsänderungen.

In einer beschränkten Zahl von Fällen läßt sich der Übergang des Sols in das betreffende Gel reversibel leiten, das Gel ist also ohne weiteres, ohne jeden Zusatz, im Überschuß des Lösungsmittels zu einer kolloidalen Lösung zerteilbar oder wandelt sich durch Umkehrung der Bedingungen, unter denen es sich gebildet hatte, wieder in das Sol um. Derartige Fälle sind vereinzelt bei anorganischen Kolloiden, weit öfter bei organischen Kolloiden beobachtet worden.

a) Verhalten kolloidaler Lösungen beim Eintrocknen.

Wird das Lösungsmittel einer kolloidalen Lösung durch Verdampfen bei gewöhnlicher Temperatur entzogen, so können die verschiedenartigsten Erscheinungen auftreten. W. Spring [1] unterschied solche kolloidale Lösungen, die nach dem Eintrocknen im Vakuum einen matten, muschligen Bruch des Rückstandes zeigen und solche, deren Rückstand glänzend, glasartig und fest ist. Hierher zählen die Hydrosole der Metalle und Metallsulfide, übrigens auch die mechanischen Suspensionen, die Zustandsänderung ist in allen Fällen irreversibel. Beim Eintrocknen von kolloidalen Lösungen der Kieselsäure, der Metallhydroxyde usw. tritt ein gradueller Wasserverlust ein, wie in ausführlicher Weise von J. M. van Bemmelen [2] gezeigt wurde. In den ersten Stadien dieser Entwässerung ist der Vorgang noch reversibel, durch Wasserzusatz bildet sich das Sol wieder, insbesondere begünstigen geringe Elektrolytmengen die Rückbildung des Hydrosols (Peptisation, vgl. p. 8). Ist jedoch das Wasser völlig entfernt (was bei der in Rede stehenden Gruppe von Kolloiden infolge der intensiven Zurückhaltung in der Masse des Gels nur schwierig gelingt), so ist der Vorgang irreversibel geworden.

Anders verhalten sich gewisse organische Kolloide: Gummi, Dextrin, Gerbstoffe, Eiweißkörper, Kollodium usw. Entfernt man aus ihren Lösungen das Lösungsmittel durch Eintrocknen, so bleiben amorphe, halbfeste Massen zurück, welche sich in einem Überschuß des Lösungsmittels wieder völlig zu einem Sol auflösen. Die Stücke oder Klumpen, in denen Gummi, Albumin, Dextrin usf. im Handel vorkommen, sind also reversible Hydrogele (oder feste Hydrosole) dieser Stoffe.

Dieses Verhalten der organischen Kolloide und ihre Schutzwirkung gibt ein Mittel an die Hand, um die irreversibel verlaufende Eintrocknung anorganischer Sole reversibel zu gestalten. Ein Metallhydrosol wird durch Beimengung von Eiweißkörpern nicht allein gegen die koagulierende Wirkung von Elektrolyten geschützt, sondern es bleibt beim Eintrocknen eines solchen Gemenges in einer Verteilung, welche bei der neuerlichen Auflösung des festen Rückstandes ohne weiteres das frühere unveränderte Gemenge liefert. Dadurch ist es erklärlich, daß die nach C. Paals [3] Verfahren hergestellten kolloidalen Lösungen sogar auf dem Wasserbade eingedampft werden können und trotzdem reversibel, also wasserlöslich bleiben.

Der Vorgang des Eintrocknens und Wiederwässerns von anorganischen Hydrogelen wurde durch die klassischen Untersuchungen J. M. van Bemmelens klargelegt; von ihnen ist an späterer Stelle die Rede.

---

[1] Rec. Trav. chim. Pays-Bas. **19.** 204--236. 1900. — [2] Vgl. hierüber den Abschnitt: „Die Absorption des Wassers in Hydrogelen. — [3] S. p. 7; vgl. z. B. P. Elten, Zur Kenntnis kolloidaler Metalle und Metalloxyde. Diss. Pasewalk. 1901. p. 24, 28, 29; C. Koch, Zur Kenntnis von kolloidalem Selen und Tellur. Diss. Erlangen. 1903. p. 32, 40, 42, 43 usw.

b) Reversible Zustandsänderungen, welche durch Temperaturänderungen bewirkt werden.

In diese Gruppe zählen einige längst bekannte Erscheinungen. Besitzen Lösungen von Leim, Agar, Hausenblase einen gewissen Gehalt an organischem Kolloid, so erstarren sie in der Kälte zu einem halbfesten Gel, sie „gelatinieren“. Wird dieses Gel erwärmt, so tritt wieder Auflösung ein und dieser Vorgang ist reversibel.

Derartige umkehrbare Zustandsänderungen wurden fast nur bei organischen Kolloiden beobachtet und zwar tritt im allgemeinen die Entmischung mit fallender Temperatur ein. Nach S. Ringer [1] zeigt jedoch Casein das umgekehrte Verhalten; fügt man zu der durch Vermittlung von wenig Alkali gewonnenen Lösung etwas Calciumchlorid oder Calciumnitrat, so entsteht ein Gemenge, welches beim Erwärmen ein Hydrogel bildet, das sich beim Abkühlen wieder löst.

Die Vorgänge bei der Gelatinierung wurden von W. B. Hardy [2] ausführlicher untersucht. Zunächst zog dieser Forscher das System Agar-Wasser in Betrachtung; die Gelbildung beruht bei diesem Gebilde — der Agargallerte — auf der Bildung zweier Phasen, einer halbfesten Mischung von Agar und Wasser und einer Flüssigkeit, welche wenig Agar gelöst enthält. Um Anhaltspunkte für die Gleichgewichtsverhältnisse in derartigen Systemen zu erhalten, wurde aus den Gallerten die flüssige Phase durch entsprechende experimentelle Hilfsmittel ausgepreßt und darin, sowie in dem zurückbleibenden halbfesten Anteil der Gehalt an Agar ermittelt. Es zeigte sich, daß das Hydrogel von Agar aus einem halbfesten, zäheren und einem flüssigen Teil besteht, jede dieser Phasen ist ein Gemisch von Agar und Wasser, wobei das jeweilige Verhältnis zwischen diesen beiden Bestandteilen hauptsächlich von der Temperatur, in geringerem Maße auch vom Gehalt des gesamten Hydrogels an Agar abhängt. Diese Beziehungen gehen aus folgenden experimentell ermittelten Ergebnissen hervor.

a) Einfluß der Temperatur auf die Zusammensetzung der Phasen:

Temperatur		% Agar in der ausgepreßten Flüssigkeit	% Agar im festen Anteil	
fallend	36°	0,47	3,2	Agarmischung mit 2,23 % Agar
	13°	0,12	4,7	
	5°	0,09	3,0	
steigend	13°	0,12	4,7	
	36°	0,25	5,0	

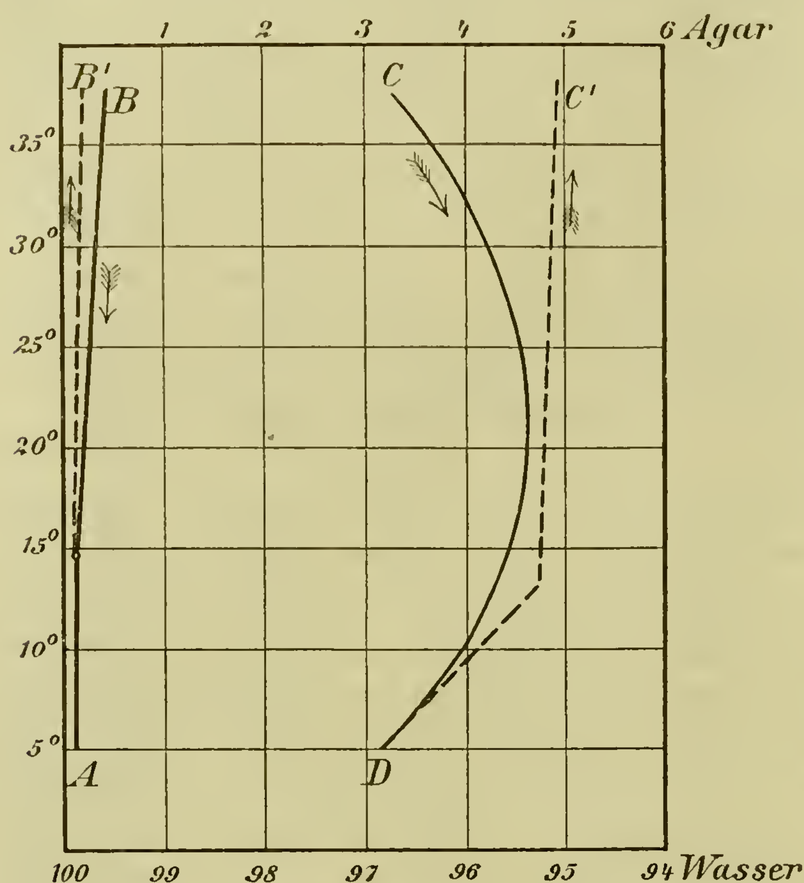
b) Einfluß des Verhältnisses der Mengen beider Bestandteile auf die Zusammensetzung der Phasen:

Gramme Agar in 100 g des Hydrogels	Ausgepreßte Flüssigkeit		Feste Phase		
	Volumen ccm	% Agar	Volumen ccm	% Agar	Versuchstemperatur: 18°
1,1	440	0,1	140	4,7	
3,3	230	0,14	350	5,6	

Es ist ein bemerkenswerter Umstand, daß die Zusammensetzung der Phasen bei bestimmter Temperatur davon abhängig ist, ob diese Temperatur in ansteigender

[1] Journ. of Physiol. **11.** 464. 1890. — [2] Proc. of the Roy. Soc. **66.** 95—109. 1900.

oder in abfallender Linie erreicht wurde, das Gleichgewicht wird also sehr langsam erreicht und hängt von der Vorgeschichte des Hydrogels ab. So erklären sich die Angaben der unter a) verzeichneten Tabelle. Werden diese Ergebnisse graphisch dargestellt, so können Kurven erhalten werden, welche die Beziehungen zwischen Konzentration und Temperatur für das System Lösung von Agar in Wasser, Lösung von Wasser in Agar und Dampf zeigen. Diese Kurven finden sich in Figur 5 verzeichnet, die Pfeile zeigen die Richtung, in welcher die Temperaturänderung verlief.



Figur 5.

AB, *AB'* Agargehalt in der ausgepreßten Flüssigkeit.
DC, *DC'* Agargehalt im festen Anteil.

Hardy versuchte aus dem Verlaufe dieser Kurven Schlüsse auf die thermischen Vorgänge bei derartigen Zustandsänderungen zu ziehen. Doch ergaben sich bei der Anwendung thermodynamischer Gesetze sowie übrigens auch bei den Versuchen, die Phasenregel für derartige Systeme gelten zu lassen, gewisse Schwierigkeiten, welche wohl darin ihre Ursache haben, daß andere, noch nicht bekannte Einflüsse, wie die Oberflächenenergie zwischen den beiden Phasen und Kapillardruck, mitwirken.

Es muß hier darauf hingewiesen werden, daß neuerdings W. Pauli, wie späterhin ausführlicher dargelegt wird, das Vorhandensein zweier Phasen in Gelatinegallerte und hiermit auch die Richtigkeit der theoretischen Grundlagen der Auspressungsversuche Hardys bezweifelt.

Außer den binären Mischungen Agar-Wasser, von denen eben die Rede war, hat Hardy auch ternäre Systeme von Gelatine-Wasser-Alkohol in Untersuchung gezogen und hauptsächlich folgende Beziehungen festgestellt:

Bei einer bestimmten Temperatur besteht das System aus zwei Phasen, welche zunächst beide flüssig sind, beim weiteren Temperaturfall wird eine fest. Die Trennung der Phasen geschieht durch eine wohl ausgebildete Fläche. Die Temperatur, bei der die Abtrennung beginnt, hängt vom Verhältnis der einzelnen Komponenten in der Mischung ab. Wächst der Gehalt an Alkohol oder an Gelatine, so steigt die Temperatur, wächst der Gehalt an Wasser, so liegt der Punkt, bei dem zwei Phasen auftreten, tiefer.

Außer den Agarlösungen wurde das reversible binäre System Gelatine-Wasser (Gelatinelösungen und Gelatinegallerte) vielfach untersucht. Die älteren Arbeiten hatten allerdings vor allem das Studium bestimmter Eigenschaften der Gelatinegallerte im Auge.

Der Übergang von der halbfesten in die flüssige Beschaffenheit erfolgt in Gelatinelösungen von bestimmtem Gelatinegehalt im allgemeinen bei bestimmter Temperatur. Man hat den Vorgang als „Schmelzen", die Temperatur als „Schmelzpunkt" der Gallerte bezeichnet, doch geschieht die Zustandsänderung keineswegs plötzlich, wie bei einem schmelzenden kristalloiden Körper, sondern nur ganz allmählich. Die Untersuchungen, welche eine Ermittelung dieses Verflüssigungspunktes bezwecken, ergeben demgemäß nur relative Angaben, da ein

bestimmtes willkürlich gewähltes Merkmal als Kriterium für den Eintritt der Verflüssigung angenommen wird.

C. C. von der Heide,[1] von dem ausführliche Untersuchungen über den Verflüssigungspunkt gelatinöser Lösungen ausgeführt wurden, ließ z. B. Scheibchen von Gelatine in einer Flüssigkeit von gleichem spezifischen Gewicht schweben (Petroleum + Chloroform), welche so lange erwärmt wurde, bis das Scheibchen eben zu einem kugligen Tröpfchen schmolz. Als bemerkenswertes Resultat dieser Arbeit ist die Tatsache zu erwähnen, daß, wenn längere Zeit nach der Erstarrung verstrichen ist, die Gelatine bis zu einer gewissen Grenze einen höheren Verflüssigungspunkt besitzt.

Nicht unerheblich für die Erkenntnis des Vorganges der Gelatinierung sind ferner neuere Versuche, die C. Rohloff und Shinjo[2] vorwiegend zu dem Zwecke angestellt haben, um die Verschiebungselastizitäten von Gelatinelösungen verschiedener Konzentration zu bestimmen und zu vergleichen. Die zu diesem Behufe ausgeführten experimentellen Untersuchungen, auf deren Einzelheiten hier nicht eingegangen werden kann, zeigten zunächst, daß die Elastizitätskonstanten von dem Zeitpunkte an, in dem die Gelatinelösungen aus dem flüssigen in den elastischen Zustand übergehen, mit der Zeit stetig ansteigen. Mit abnehmender Konzentration der Gelatinelösungen nimmt ferner auch der Wert der Konstanten ab, bis bei einer Konzentration von 0,18 $^0/_0$ Gelatine die Elastizitätskonstante kleiner als die meßbare Grenze (0,5) wird.

In der folgenden Tabelle sind einige Angaben der Werte für die Elastizitätskonstanten bei verschiedenen Konzentrationen und nach verschiedenen Zeiten von dem Punkte des Erstarrens der Gelatinelösung an gerechnet, zusammengestellt:

Zeit (Tage)	Gehalt (Prozente)							
	0,6	0,5	0,420	0,375	0,30	0,25	0,20	0,18
1	1185	610	238	120	30,0	9,0	0,72	nach 8 Tagen < 0,5
2	1815	860	363	195	53,0	14,4	1,33	
3	2135	1007	428	238	67,0	18,3	1,81	
4	2370	1107	473	272	79,0	22,0	2,23	
5		1168	511	300	88,0	25,4	2,56	
6			545	326	94,0		2,83	
7			575	346			3,02	
8			602	367			3,15	
9			625	389				
10			645	402				
11			662	418				
12			675	431				

Diese Angaben zeigen deutlich das erhebliche Anwachsen der Verschiebungselastizität von Gallerte bei geringen Steigerungen der Konzentration; ferner den wesentlichen Einfluß der Zeit, welch letzterer zuerst auch auf Temperaturabnahme und dann besonders auf Konstitutionsänderung der Gelatine zurückzuführen ist. Unterhalb des Gehaltes von 18$^0/_0$ besitzt die Gelatinelösung keine Verschiebungselastizität mehr, ein Gelatinieren des Kolloids erfolgt demnach nicht mehr.

W. Pascheles,[3] der insbesondere den Einfluß von Salzzusätzen auf den Schmelzpunkt von Gelatinelösungen untersuchte, ermittelte den letzteren einfach durch Ablesung eines Thermometers, das in die Lösung eintauchte. Die Temperatur, bei der das Thermometer von der Gallerte eben festgehalten wurde, war der Erstarrungspunkt, jene, bei welcher es eben leicht herausgezogen werden

[1] „Gelatinöse Lösungen und Verflüssigungspunkt der Nährgelatine.“ Diss. München. 1897. — [2] Phys. Zeitschr. 8. 442—446. 1907. — [3] Arch. f. d. ges. Physiol. 71. 1—24. 1898.

konnte, der Schmelzpunkt. Die wichtigsten Einflüsse von Salzzusätzen auf die charakteristischen Punkte für Gelatine sind folgende:

Chloride, Bromide, Jodide und Nitrate setzen Schmelz- und Erstarrungspunkt herab, bei zunehmender Konzentration tritt diese Herabsetzung anfangs langsamer, dann rascher ein.

Sulfate, Chromate, Citrate, Tartrate — ferner Natriumacetat und Glyzerin steigern die Schmelz- und Erstarrungstemperatur der Gelatine.[1]

Die Kationen wirken im allgemeinen abfallend nach der Reihe Na > K, NH_4, Mg, jedoch äußern sich die Unterschiede viel schwächer als bei den Anionen.

Ordnet man die Salze nach ihrer Fähigkeit, das Gelatinieren zu begünstigen oder zu hemmen, so gelangt man zu folgender Einteilung:

Sulfat	Chlorid
Citrat	Chlorat
Tartrat	Nitrat
Acetat	Bromid
(Wasser)	Jodid.

Diese Wirkung der Salze gestattet eine Variierung der Gelatinierungstemperatur 10 % iger Gelatine um etwa 40°, wie aus folgendem Beispiel hervorgeht:

Schmelzpunkt 10 % iger Wassergelatine . . . . 29,61°

Schmelzpunkt 10 % iger Gelatine + KJ $\left(\frac{n}{1}\right)$ . . . . 0,66°

Schmelzpunkt 10 % iger Gelatine + K_2SO_4 $\left(\frac{n}{2}\right)$ . . . 33,84°.

Die beschriebene Wirkung der Salze auf die Gelatiniertemperatur läßt sich nach naheliegenden Gesichtspunkten wie Dissoziationszustand der Salze, Dissoziationsgrad, Wasseranziehung durch den zugesetzten Stoff nicht befriedigend erklären. Pascheles wies jedoch auf Untersuchungen hin, welche F. Hofmeister[2] über die Wirkung der Salze auf die Quellfähigkeit angestellt hatte und aus denen hervorgeht, daß die Salze sich hinsichtlich ihrer Fähigkeit, die Quellung zu verhindern, beziehungsweise zu begünstigen, folgendermaßen anordnen:

Natriumsulfat, -tartrat, -citrat
Natriumacetat
(Wasser)
Chloride
Chlorat, Chlorid, Bromid.

Die Übereinstimmung dieser Reihe mit der für die Beeinflussung der Gelatinierungstemperatur aufgestellten ist ohne weiteres ersichtlich. Es läßt sich für die Wirkung der Salze die Regel aufstellen, daß jene, welche die Quellungsgeschwindigkeit herabsetzen, den Schmelz- und Erstarrungspunkt erhöhen und umgekehrt. — Die Erklärung für diese Erscheinung dürfte demnach auf dem Gebiete der Quellungstheorie zu suchen sein.

Steele,[3] der zur Messung von Ionengeschwindigkeiten in wässerigen Lösungen Gelatine von 12 % benutzte, kommt auf Grund qualitativer Beobachtungen zu dem Schlusse, daß der Einfluß der Salze auf den Schmelzpunkt des Gelatinegels von

[1] F. Hoppe-Seyler sagt in seinem „Handbuch der physiologisch und pathologisch-chemischen Analyse", 1893. p. 270: „Salzarme Leimlösung gerinnt weniger gut als salzreichere." — [2] Arch. f. exper. Pathol und Pharmak. **27.** 395—413. 1890; **28.** 210—238. 1891. — [3] Z. physik. Ch. **40.** 689—836. 1902.

der Natur der Ionen abhängig ist. Die den Schmelzpunkt erniedrigende Wirkung wächst in folgenden Reihen:

Anionen: SO_4'', Cl', Br', NO_3', Cr_2O_7'', J'.

Kationen: $K^{\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$.

Nach den Untersuchungen von LEVITES[1] beschleunigen die Sulfate von Na, NH_4, Ag und Zn den Gelatinierungsprozeß, während die Chloride von Na, K, NH_4, ebenso die Bromide, Jodide, Rhodanide dieser Kationen, ferner Resorcin und Pyrogallol verzögernde Wirkung haben.

W. PAULI und P. RONA[2] haben bei der Untersuchung der Einwirkung von Kristalloiden auf die Gelatinierung des Leims festgestellt, daß Sulfate, Citrate, Tartrate, Harnstoff und Traubenzucker den Erstarrungspunkt erhöhen, Chloride, Chlorate, Nitrate, Bromide und Jodide ihn erniedrigen. Der Einfluß des Kations tritt gegenüber jenem des Anions vollständig zurück. Bei Änderungen der Gelatinekonzentration erfolgt eine Verschiebung des Erstarrungspunktes in derselben Richtung, wie sie bei reiner Gelatine durch Änderung der Konzentration erfolgt. Die Wirkung mehrerer Kristalloide entspricht der algebraischen Summe der Wirkungen der einzelnen Komponenten, so daß sich durch passende Zusammenstellung gegensinnig wirkender Stoffe wirkungslose Kombinationen herstellen lassen.

Wichtig ist die Beobachtung, daß wässerige Leimlösung nur durch Elektrolyte ausgefällt wird, Nichtelektrolyte (insbesondere Harnstoff, auch Traubenzucker) beeinträchtigen oder verhindern die Fällung durch Salze. Es geht aus diesem Verhalten hervor, daß Gelatinefällung und Gelatinierung ganz verschiedene Vorgänge sind.

Die Erstarrungserscheinungen von Gelatinelösungen wurden ferner durch P. VON SCHROEDER[3] einer ausführlichen Untersuchung unterzogen. Es zeigte sich, daß während der Erstarrung eigentlich drei Vorgänge vor sich gehen, deren Unterscheidung nicht leicht ist, da sie stets gleichzeitig verlaufen.

1. Das Wasser wirkt im Laufe der Zeit „verseifend" auf eine Gelatinelösung; diese Zustandsänderung ist irreversibel und äußert sich durch eine allmähliche Abnahme der inneren Reibung der Lösung.

2. Die Temperaturänderung bewirkt die eigentliche reversible Zustandsänderung, indem das System



Hydrosol $\rightleftarrows$ Hydrogel

mit steigender Temperatur zu gunsten des Sols, mit sinkender Temperatur zu gunsten des Gels verschoben wird.

3. Nach Einstellung des Temperaturgleichgewichtes zeigen sich noch durch längere Zeit thermische Nachwirkungen, die sich durch ein allmähliches Anwachsen der inneren Reibung äußern (vgl. hierüber auch die früher erwähnten Angaben von ROHLOFF und SHINJO).

Diese Vorgänge wurden näher untersucht, indem durch Messung der inneren Reibung von Gelatinelösungen der jeweilige Zustand des Systems festgestellt wurde.

Bezüglich des irreversiblen Verseifungsvorganges konnte erkannt werden, daß seine Geschwindigkeit vom Grade der vorgenommenen Erhitzung, dann von der Konzentration der Gelatinelösung abhängt und daß sein zeitlicher Verlauf sich durch eine logarithmische Funktion ausdrücken läßt.

Der eigentliche Vorgang des Erstarrens der Gelatine, also die reversible Gel-Solumwandlung kennzeichnet sich dadurch, daß Temperaturerhöhung den Zustand des Systems nach der Seite des Sols verschiebt und umgekehrt eine

[1] Journ. russ. phys. chem. Ges. **34.** 110—119. 1902; **35.** 253—263. 1903; **36.** 401—417. 1904. — [2] Wien. Ber. **26.** 283—285. 1900; PFLÜGERS Arch. **78.** 314. 1902. — [3] Z. phys. Ch. **45.** 75—117. 1903.

Abkühlung die Rückkehr in den Anfangszustand bewirkt. Zwischen dem Bestreben einer flüssigen Gelatinelösung, das Gel zu bilden, also ihrer Erstarrungsfähigkeit und der zeitlichen Änderung der inneren Reibung einer erhitzt gewesenen Gelatinelösung besteht nun bei konstanter Temperatur die Beziehung, daß die innere Reibung bei großer Erstarrungsfähigkeit rasch, bei kleiner jedoch nur langsam ansteigt. Mißt man nun die inneren Reibungen nach den Zeiten t_1 und t_2, bezeichnet die Differenz der gefundenen inneren Reibungen mit ΔR, die Differenz der Zeiten mit Δt, so gibt der Wert $\frac{\Delta R}{\Delta t}$ ein Maß für die Erstarrungsfähigkeit, das als Erstarrungsvermögen bezeichnet werden kann.

Experimentell wurde gefunden, daß Gelatinelösungen von beliebiger Konzentration bei 25,0° innerhalb 24 Stunden erstarren, wenn der Wert $\frac{\Delta R}{\Delta t} > 0{,}0095$, daß sie hingegen flüssig bleiben, wenn ihr Wert $\frac{\Delta R}{\Delta t} < 0{,}0075$.

In ausführlicher Weise wurde der Einfluß von Salzzusätzen auf die Erstarrungserscheinungen der Gelatine untersucht. Im allgemeinen bestätigten sich die von anderen Forschern gefundenen Erscheinungen bezüglich des Einflusses verschiedener Anionen, indem Sulfate das Erstarrungsvermögen erhöhen, Chloride, Nitrate, Basen und Säuren dasselbe erniedrigen, wobei die Wirkung des Kations gegenüber jener des Anions zurücktritt. Werden die Salze in abfallender Weise, wie sie die $\frac{\Delta R}{\Delta t}$-werte erhöhen, geordnet, so daß die Reihen von den Gelbildnern zu den Solbildnern verlaufen, so ergibt sich folgende Übersicht:

Na-NH_4-K-Mg-Li-sulfat
Na-Li-K-NH_4-Mg-chlorid
Na-K-NH_4-nitrat.

Bei den Versuchen, den Einfluß von Wasserstoff- und Hydroxylionen auf die Erstarrung der Gelatine zu ermitteln, zeigte es sich, daß Säuren und Basen im allgemeinen bei nicht allzu geringen Konzentrationen das Erstarrungsvermögen erniedrigen, gleichzeitig aber die Geschwindigkeit des irreversiblen Verseifungsvorganges erhöhen.

c) Das Aussalzen der Eiweißkörper.[1]

Die Zustandsänderungen, welche durch Salze in Lösungen von Eiweißstoffen hervorgerufen werden, sind in verschiedenem Grade reversibel. Fast sämtliche Salze der Schwermetalle rufen Ausfällungen hervor, die den entschiedenen Charakter einer chemischen Veränderung tragen und völlig irreversibel sind. Hingegen sind die Fällungen durch Neutralsalze der Alkalimetalle, des Ammoniums und Magnesiums meist leicht reversibel. Außerdem sind hinsichtlich der Umkehrbarkeit solcher Ausfällungen gewisse Übergänge vorhanden; so ist z. B. die Eiweißfällung durch Lithiumsulfat im Momente des Entstehens reversibel, wird aber später irreversibel. Auch die Fällungen mit Neutralsalzen von Alkalimetallen gehen nach längerem Stehen beim Verdünnen nicht mehr zurück.[2]

Trotzdem nun diese Übergänge eine scharfe Scheidung der Fällungsvorgänge

[1] Es würde weit über den Rahmen dieser Arbeit hinausgehen, das gesamte, ausgedehnte Literaturmaterial über die Vorgänge des Aussalzens und Koagulierens der Eiweißkörper zu berücksichtigen. Dieser Gegenstand ist eingehend in den trefflichen Ausführungen von P. Cohnheim, Chemie der Eiweißkörper, 1904, p. 129—148, dargelegt. Hier konnten nur die für das Gebiet der Kolloide wesentlichsten Arbeiten erwähnt werden. — [2] Vergl. K. Spiro, Beitr. z. chem. Phys. und Path. 4. 300—322. 1903.

bezüglich der Umkehrbarkeit nicht gestatten, kann im allgemeinen die Fällung von Eiweißlösungen durch Neutralsalze der Alkalien den reversiblen Zustandsänderungen zugezählt werden, während die Wirkung der Schwermetallsalze in den Bereich der irreversiblen Koagulation fällt.

Die Tatsache, daß die Eiweißkörper beim Aussalzen nicht oder nur sehr langsam chemisch alteriert werden, sowie der Umstand, daß in der Aussalzbarkeit der einzelnen Eiweißkörper wesentliche und charakteristische Unterschiede bestehen, hat diesen Vorgang zur Trennung und Reindarstellung der Eiweißstoffe geeignet gemacht.

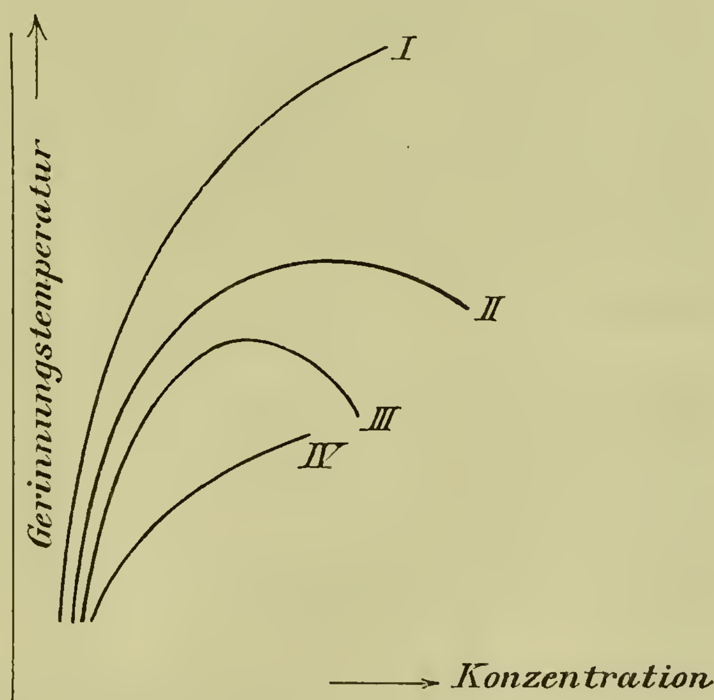
Zahlreiche Forschungen beschäftigten sich daher mit dem Studium der Wirkung verschiedener Salze sowie der zweckmäßigsten Methoden und Versuchsbedingungen.

Für die Technik des Aussalzens erwiesen sich folgende Salze und gewisse Kombinationen derselben als besonders verwendbar:

Kochsalz, Magnesiumsulfat, Ammonsulfat, Natriumsulfat.

Diese Salze fällen jedoch nur bei relativ hohen Konzentrationen; die Eiweißlösungen sind somit gegen solche Elektrolytzusätze wesentlich unempfindlicher als etwa anorganische Sole. Ferner wurde gefunden, daß es für jeden Eiweißstoff ganz spezifische Fällungsgrenzen in bezug auf ein bestimmtes Salz gibt. Bei einer ganz bestimmten Konzentration der fällenden Salzlösung beginnt die Ausscheidung des Eiweißstoffes, bei einer höher gelegenen ist die Ausscheidung beendet. Die Tatsache, daß diese Fällungsgrenzen für verschiedene Gruppen von Eiweißkörpern völlig verschieden sind, gibt ein Mittel an die Hand, um durch passende und systematische Anwendung der fraktionierten Fällung vorzügliche Trennungs- und Reindarstellungsmethoden für viele Eiweiße zu finden. Aus diesem Grunde ist die Methode des Aussalzens für die Eiweißchemie von ungemeiner Wichtigkeit.

Die theoretischen Grundlagen dieses Vorganges wurden zunächst durch die Arbeiten von W. Pauli[1] näher untersucht, indem nicht nur die Wirkung der praktisch für die Technik des Aussalzens wichtigen Salze, sondern systematisch die Wirkung einer ganzen Reihe von Neutralsalzen auf das Globulin des Hühnereiweiß studiert wurde. Als Maß dieser Wirkung wurde die Beeinflussung des Hitzekoagulationspunktes, also der Gerinnungstemperatur, durch Zusatz von Neutralsalzen angenommen und es ergaben sich bei dieser experimentellen Untersuchung mit verschiedenen Neutralsalzen folgende Gesetzmäßigkeiten.



Figur 6.

Der Zusammenhang von Gerinnungstemperatur einer Eiweißsalzlösung und der zugesetzten Salzmenge ist immer ein stetiger, insoweit ihn nicht das Aufhören der Löslichkeit des Salzes oder Globulins unterbricht. Er läßt sich durch stetige Kurven charakterisieren, indem die Salzkonzentrationen als Abszissen, die Gerinnungstemperaturen als Ordinaten verzeichnet werden. Diese Kurven steigen im allgemeinen bei arithmetischer Progression des Salzgehaltes zu einem Maximum an, das bei zunehmenden Konzentrationen stationär bleibt oder abfällt. Die häufigsten dieser Kurventypen sind in der nebenstehenden Figur 6 verzeichnet; II und III kommen am häufigsten vor. Beispiele für I sind $MgCl_2$, für II LiCl, für III NaCl, für IV KCl und NH_4Cl.

[1] Arch. f. d. ges. Phys. **78**. 315—345. 1899.

Beim Vergleich des Einflusses verschiedener Salze auf die Gerinnungsänderung zeigte es sich, daß im allgemeinen (bei Chloriden, Bromiden, Acetaten, Sulfaten usw.) die Kationen sich in der Reihe $NH_4 < K < Na < Ba < Mg$ steigend im Sinne der Erhöhung der Gerinnungstemperatur anordnen. Andererseits ergibt sich bei Salzen des K, Na, NH_4, Mg, falls für die Anordnung derselbe Grundsatz maßgebend ist, wie er eben für die Kationen präzisiert wurde, im allgemeinen folgende Reihe für die Anionen: $Cl < SO_4 < NO_3 < Br < J$; nur die Salze der Erdalkaligruppe zeigen gewisse Unregelmäßigkeiten. Es kann hieraus der Schluß gezogen werden, daß die durch das Kation hervorgerufene Beeinflussung der Gerinnung von der Art des Anions unabhängig ist, daß andererseits die durch die Anionen bewirkten Änderungen unabhängig vom hinzutretenden Kation sind. Die Salzwirkung setzt sich also additiv aus zwei voneinander unabhängigen Komponenten, der Wirkung des Anions und jener des Kations zusammen.

Bei Alkalisalzen übertrifft die Wirkung des Anions jene des Kations.

Es wurden ferner Versuche über die Einwirkung zweier Elektrolyte und zwar speziell solcher mit einem gemeinschaftlichen Ion angestellt und dabei ziemlich komplizierte Beeinflussungen der Richtung und des Grades der Gerinnungsänderung gefunden, die nicht einfach vorauszusehen sind und von der Natur der einwirkenden Ionen abhängen. Interessant ist der Umstand, daß bei bestimmten relativen Mengen von Zusätzen stabile Gleichgewichtslagen auftreten, indem die Gerinnungstemperatur hauptsächlich von der Menge des einen Salzes abhängt, während die des anderen variieren kann, ohne irgend welchen Einfluß auszuüben. Bei einem Gehalt von 0,5 Äquivalent $NaNO_3$ übt z. B. ein weiterer Zusatz von 0,5 bis 2,5 Äquivalent NaCl auf den Gerinnungspunkt gar keine Änderung aus.

In einer weiteren Arbeit formuliert derselbe Forscher[1] die Gesetzmäßigkeiten des Fällungsvermögens der Salze folgendermaßen: Ordnet man die Anionen der Salze (in vertikaler Richtung) nach dem abnehmenden Fällungswert der zugehörigen Salze und die Kationen nach wachsendem Fällungsvermögen (in horizontaler Richtung), so ergibt sich, daß für jedes Anion dieselbe Reihenfolge der Kationen, für jedes Kation dieselbe Anordnung der Anionen bei gleichsinniger Änderung (Wachsen oder Abnehmen) des Fällungseffektes Geltung hat. Die Anionenwirkung ist ziemlich unabhängig vom hinzugefügten Kation und umgekehrt, die eiweißfällende Eigenschaft eines Salzes setzt sich also im allgemeinen additiv aus den Wirkungen seiner Ionen zusammen. Diese Regeln gelten mit gewissen Ausnahmen für eine große Zahl von eiweißfällenden Neutralsalzen.

K. Spiro[2] ergänzte diese Beobachtungen dahin, daß außer der additiven Ionenwirkung andere Einflüsse, wie Art des Eiweißstoffes und Konzentration der Lösung für die Fällungswirkung von Belang sind. Bei der typischen Salzfällung bilden sich zwei Schichten, die beide alle vorhandenen Stoffe, also Wasser, Salz und Eiweiß, in verschiedener Konzentration enthalten. Das Aussalzen ist also ein Verteilungsvorgang, der im Wesen der Verteilung einer organischen Substanz zwischen Wasser und Äther beim Ausschütteln vergleichbar ist, daher gilt für die Salzfällung auch der Verteilungssatz.

Eine wichtige Beobachtung lehrte, daß bei verschiedenen Temperaturen das Verhältnis Wasser zu Salz in der gefällten Schicht gleich, jenes von Eiweiß zu Salz aber nicht gleich ist. Es ist dadurch erwiesen, daß die Salzfällung nicht in einer Verbindung zwischen Eiweiß und Salz ihre Ursache hat.

d) Fällung von Gerbstoffen.

Die reversiblen Fällungsvorgänge, welche Elektrolyte in Gerbstofflösungen erzeugen, äußern sich in Verlusten, welche bei der Extraktion von Gerbmaterialien

---

[1] Beitr. z. chem. Phys. und Path. **3.** 225—246. 1903. — [2] Beitr. z. chem. Phys. und Path. **4.** 300—322. 1903.

mittels unreiner Wässer auftreten, besitzen also vorwiegend praktisches Interesse. E. Nihoul und R. Martinez[1] sind dieser Frage näher getreten, indem sie verschiedene technische Gerbmaterialien einerseits mit natürlichen Wässern von bekannter Zusammensetzung, andererseits mit destilliertem Wasser extrahierten und die erhaltenen Lösungen in bezug auf ihren Prozentgehalt an Tannin und Nichtgerbstoff untersuchten. Es zeigte sich allgemein, daß bei natürlichen Wässern der Gehalt dieser Lösungen an Nichtgerbstoff höher, jener an Gerbstoff geringer war als bei Verwendung von destilliertem Wasser, und zwar waren die Differenzen umso größer, je unreiner das verwendete Wasser war. Daß tatsächlich der Elektrolytgehalt der natürlichen Wässer den erwähnten Einfluß auf das Ergebnis der Extraktion ausübt, zeigt eine weitere Untersuchung von E. Nihoul und L. van de Putte,[2] welche in ausführlicher Weise die Verluste bei der Extraktion von Gerbmaterialien bei Anwendung von Wasser feststellt, dem bekannte Mengen verschiedener Chloride und Sulfate zugesetzt wurden. Im allgemeinen wurden dabei die früheren Beobachtungen bestätigt und es zeigte sich insbesondere, daß bei steigender Konzentration an Elektrolyt diese Verluste im gleichen Sinne zunahmen. Schließlich[3] wurden die Versuche mit einigen anderen Salzen [$CaCl_2$, Na_2SO_4, $MgH_2(CO_3)_2$] wiederholt und auch beim Auflösen von Gerbstoffextrakten in salzhaltigem Wasser Verluste an Tannin konstatiert. Die Verschiedenheit im Verhalten der einzelnen Gerbmaterialien bei derartigen Extraktionsvorgängen, welche in vorstehenden Arbeiten ausführlich berücksichtigt wurde, besitzt wohl mehr Interesse für die Praxis des Gerbereichemikers.

C. Irreversible Koagulation organischer Kolloide.

Die Umstände, welche eine Koagulation organischer Kolloidlösungen zu bewirken vermögen, sind noch weitaus manigfaltiger als jene, welche eine Ausfällung anorganischer Hydrosole herbeiführen. Eiweißstoffe werden durch Hitze, Einwirkung von Elektrolyten, sowie durch die verschiedensten mechanischen Einwirkungen irreversibel gefällt. Diese Koagulationsvorgänge der Eiweißstoffe wurden infolge ihrer Wichtigkeit für dieses Sondergebiet der Chemie ungemein eingehend studiert und sollen in den folgenden Darlegungen in ihren wichtigsten Tatsachen besprochen werden.[4]

a) Die Hitzekoagulation der Eiweißkörper.

Wässerige Lösungen von Eiweißkörpern erleiden beim Erwärmen auf eine bestimmte Temperatur eine irreversible Zustandsänderung, welche man als Koagulation bezeichnet hat. Die Temperatur, bei welcher dieser Vorgang eintritt, ist verschieden und für die einzelnen Eiweißkörper in ziemlich engen Grenzen konstant, so daß sich diese „Koagulationstemperatur" für viele Eiweißkörper als charakteristisches Merkmal erweist.

Wesentlich ist der Umstand, daß Eiweißlösungen, welche durch lange Dialyse von enthaltenen anorganischen Salzen möglichst vollständig befreit wurden, keine Hitzekoagulation zeigen. Werden jedoch zu der erhitzten Lösung nachträglich Salze zugesetzt, so tritt dann die Koagulation ein.

Ferner ist die Reaktion der Eiweißlösung für den Verlauf des Koagulationsvorganges wesentlich; eine vollkommene Ausfällung ist nur möglich, wenn

---

[1] Bull. de la Bourse aux Cuirs de Liège. 1901; Collegium. 1902. p. 80. — [2] Bull. de l'Assoc. belge des chim. **17.** 1903. — [3] Bull. de la Soc. chim. de Belg. **18.** 1904. — [4] Hinsichtlich der Eiweißkörper gilt das in Fußnote 1 auf p. 68 Gesagte. Nur das für die Kolloidchemie wesentliche Material konnte berücksichtigt werden; soweit die Arbeiten das Gebiet der Eiweißchemie betreffen, sind sie in der einschlägigen Spezialliteratur gewürdigt; insbesondere wird auch hier auf das Werk von O. Cohnheim verwiesen.

die Lösung *schwach sauer* ist. Bei stärker saurer oder alkalischer Reaktion ist die Koagulation *unvollständig*, es bleibt immer ein Anteil des Eiweißes in Lösung. Dieses eigentümliche Verhalten erklärt sich dadurch, daß das ausfallende (*denaturierte*) Eiweiß mit Säuren und Alkalien lösliche Verbindungen, *Acidalbumine* bzw. *Alkalialbuminate* liefert, während es in Wasser und Lösungen von Neutralsalzen unlöslich ist. Die *Acidalbumine* sind wie erwähnt in Wasser leicht löslich, werden jedoch durch ganz geringe Elektrolytmengen gefällt; die *Alkalialbuminate* sind ebenfalls leicht im Wasser löslich und werden durch Salzzusätze, die allerdings größer sein müssen, als bei den Acidalbuminen, gleichfalls ausgefällt, wobei die Erdalkalisalze in geringerer, die Alkalisalze erst in höherer Konzentration Fällung bewirken.

Diese ziemlich komplizierten Vorgänge, deren Wesen vorläufig nicht bekannt ist, bedingen die merkwürdigsten Erscheinungen bei der Hitzekoagulation der Eiweißkörper und erfordern zur Erzielung einer vollständigen Ausfällung des betreffenden Kolloids die genaueste Beobachtung der Reaktion und des Salzgehaltes der Lösung. Ist die Lösung also z. B. durch Dialyse salzfrei erhalten und mit wenig Säure oder Alkali versetzt, so bleibt sie beim Erhitzen klar. Eine Spur von Kochsalzlösung fällt im ersten Falle das gelöste Acidalbumin völlig aus; dabei ist die Art des ausfällenden Salzes ohne wesentlichen Einfluß auf die Fällung. Im zweiten Falle tritt insbesondere durch Kalksalze, auch durch größere Mengen von Neutralsalzen Fällung des Alkalialbuminats ein, doch ist sie meist nur unvollständig.

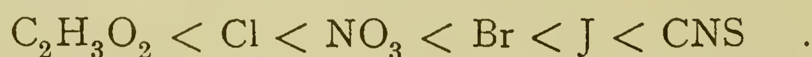
Die geschilderten Vorgänge sind für die experimentelle Eiweißchemie von größter Wichtigkeit, doch ist ihre Theorie wenig erforscht.

b) Koagulation der Eiweißkörper durch Salze.

Es wurde oben (p. 68) gezeigt, daß gewisse Salze in Lösungen von Eiweißstoffen reversible Ausfällungen bewirken und darauf hingewiesen, daß Schwermetallsalze fast durchwegs *irreversible* Zustandsänderungen hervorrufen. Derartige *Fällungsreaktionen* sind für die Eiweißchemie von großer Bedeutung; als wichtige Fällungsreagenzien werden dort z. B. Eisenchlorid, Kupfersulfat, Kupferacetat, Quecksilberchlorid, Bleiacetat u. a. verwendet.

Die Frage nach dem Mechanismus derartiger Fällungsvorgänge hat W. PAULI in ausführlichen Experimentaluntersuchungen behandelt. Es zeigte sich zunächst, daß die Wirkung der Erdalkalien (Ca, Ba, Sr) deutlich unterschieden ist von jener der eigentlichen Schwermetalle (Zn, Fe, Cu usw.), indem bei den ersteren auch die Natur des *Anions* — ähnlich wie bei den Alkalisalzen — für das Fällungsvermögen maßgebend ist, während bei den letzteren die Rolle des *Kations* so wesentlich ist, daß schon ganz geringe Salzmengen, unabhängig von der Natur des Anions Fällung hervorrufen.

Beim Studium der Eiweißfällung durch *Erdalkalisalze*[1] zeigten Fällungsversuche mit Salzen desselben Kations und verschiedenen Anionen, daß das Fällungsvermögen in folgender Reihenfolge zunimmt:



$$C_2H_3O_2 < Cl < NO_3 < Br < J < CNS \quad .$$

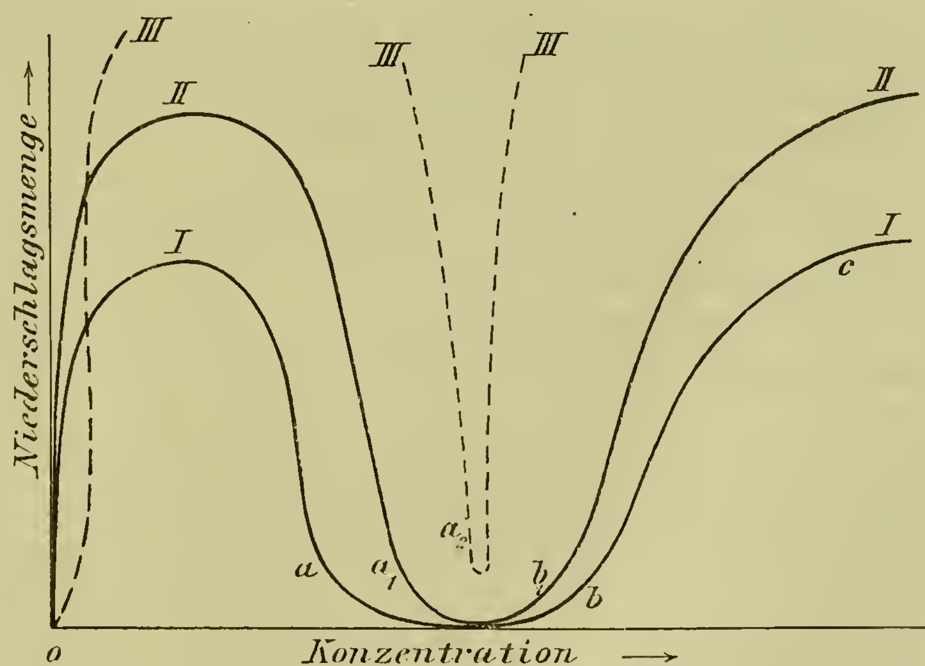
Vergleicht man hiermit die für Alkalisalze gefundene Fällungsordnung (p. 70), so zeigt es sich, daß sie genau umgekehrt ist.[2] Werden hingegen Fällungsversuche mit demselben Erdalkalisalz unter Zufügung verschiedener Alkalisalze durchgeführt, so wächst die Fällungsbegünstigung nach der Kationreihe Mg, NH_4, K, Na, welche mit jener für reversible Neutralsalzfällungen übereinstimmt.

[1] Beitr. z. chem. Phys. u. Path. 5. 27—55. 1903. — [2] Die dort gegebene Anionenreihe galt für die Erhöhung der Gerinnungstemperatur, gewissermaßen einen reziproken Wert des Fällungsvermögens.

Diesen Tatsachen zufolge muß es Salzkombinationen geben, bei denen die fällungshemmende Wirkung von Alkalikation die fällende Wirkung des Erdalkalisalzes übertrifft, so daß gar keine Koagulation eintritt. Der Versuch bestätigte diese theoretische Folgerung, indem Gemenge von Calciumrhodanid mit Acetaten, Nitraten und Chloriden der Alkalien und des Mg keine Fällung hervorriefen. Bei höheren Konzentrationen des fällenden Erdalkalisalzes nimmt das Hemmungsvermögen des Alkalisalzes ab und kann sich unter Umständen sogar in eine fällende Wirkung verwandeln. Die Ursache dieser Gesetzmäßigkeiten und gegenseitigen Beeinflussungen ist unbekannt.

Von besonderer Wichtigkeit ist bei den Erdalkalifällungen die Reaktion der Eiweißlösung, da sie bekanntlich für den elektrischen Ladungssinn des Eiweißes bestimmend ist. So erklärt sich die interessante Erscheinung, daß bei ganz geringem Säuregehalt des Gemenges (0,01, sogar 0,02 n-Salzsäure) die Jodide und Rhodanide der Alkalien, bei höherem Säuregehalt (0,03 n-HCl und mehr) sämtliche Alkalisalze irreversible Fällungen hervorrufen. Es konnten auch bestimmte Einflüsse der Konzentration sowie antagonistisch wirkende Salzkombinationen gefunden werden, welche bei Gegenwart freier Säuremengen überhaupt keine Koagulation hervorbrachten. Im allgemeinen zeigte es sich, daß die Alkalifällungen bei Gegenwart freier Wasserstoffionen vielfach mit den Erdalkalifällungen Übereinstimmung zeigen, was darauf hinweist, daß beide Vorgänge dem Eintritt gewisser elektropositiver Ionen in das Proteïn in festerer Bindung zuzuschreiben sind.[1]

Die wesentlichste Eigentümlichkeit der Schwermetallfällungen wurde schon oben angedeutet, sie liegt in dem überwiegenden Einfluß des Kations. Weitere Gesetzmäßigkeiten dieses Vorganges wurden ebenfalls von W. Pauli[2] gefunden. Es ergab sich, daß die Konzentration der fällenden Lösung die Koagulation in völlig anderer Weise beeinflußt, als es bei den Alkali- und Erdalkalisalzen der Fall ist. Während hier eine gewisse, relativ hohe Konzentration den Schwellenwert der Ausflockung bildet, dessen Überschreiten zu einem Maximum und im weiteren Verlauf zu keiner ersichtlichen Änderung führt, wirken bei Schwermetallsalzen schon ganz geringe Salzmengen ausfällend, bei zunehmender Konzentration wird ein Maximum der Ausflockung erreicht, das weiterhin sogar auf null herabsinken kann, so daß eine Wiederauflösung eintritt. Doch kann diese Erscheinung keineswegs dahin gedeutet werden, daß die Koagulation reversibel sei, denn die verschiedensten Umstände deuten darauf hin, daß die so entstandenen Lösungen völlig veränderte Molekülkomplexe enthalten.



Figur 7.

Derartige Fällungsvorgänge wurden nun an den Wirkungen des Zinksulfats in Kombination mit verschiedenen Neutralsalzen studiert. Es zeigte sich, wie aus der schematischen Abbildung (Figur 7) ersichtlich ist, die als Abszissen die verwendeten Salzkonzentrationen, als Ordinaten die Niederschlagsmengen

---

[1] Die Erdalkalifällung tritt auch bei alkalischer Reaktion ein, ist also nicht an das Vorhandensein freier H-ionen gebunden. — [2] Beitr. z. chem. Phys. u. Path. **6.** 233—259. 1905.

verzeichnet, daß bei steigender Konzentration zwei Maxima der Fällung eintreten, zwischen denen eine Zone fallender Koagulation liegt, die bei größerer Konzentration der Eiweißlösung breiter, bei geringerer enger ist. Wird innerhalb des Fällungsgebietes *oa* die Fällung mit Wasser verdünnt, so bleibt sie bestehen, am absteigenden Ast der Kurve *oa* wird sie sogar verstärkt; innerhalb des Fällungsgebietes *ac* löst sich die Fällung bei Verdünnung, solange die Konzentration unter *a* bleibt wieder auf, bei weiterer Verdünnung tritt irreversible Ausfällung ein. Die Kurven *II* und *III* zeigen den entsprechenden Verlauf für höhere Eiweißgehalte; die beiden Fällungsgebiete rücken aneinander, bei *III* bleibt immer eine Menge Niederschlag bestehen.

Bei Kupfersulfat und Silbernitrat zeigten sich etwas andere Ausfällungswirkungen. Bei ersterem trat nur ein einziges Fällungsmaximum und völlige Lösung im Überschusse des Fällungsmittels ein. Das Silbernitrat vermag nur wenig Albumin zu lösen, es kommt also nicht zur Erscheinung eines Fällungsminimums bei steigender Konzentration, wie es bei den bisher genannten Salzen auftritt.

Für andere Elektrolyte, die gleichzeitig mit Schwermetallsalzen zugesetzt wurden, ließen sich folgende Fällungswirkungen feststellen. Bei sehr schwachen Zn-Konzentrationen (0,005 *n*) hemmen Neutralsalze die Fällung, bei hohen Zn-Konzentrationen (4 *n*) verstärken sie dieselbe. Hemmung, bezw. Verstärkung wachsen in der Reihe:



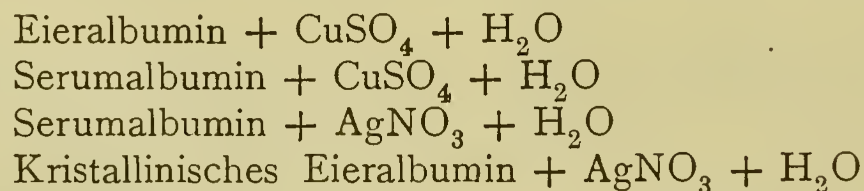
$$SO_4 < Cl < C_2H_3O_2 < NO_3 < Br < J < CNS \quad .$$

Dazwischenliegende Konzentrationen werden in komplizierter Weise durch Neutralsalze sowohl in verstärkendem als auch im hemmenden Sinne beeinflußt. Die Kurve *I* mit Zinksulfatlösung wird unter dem Einfluß zugesetzten Rhodansalzes so verändert, daß sie etwa die Form *III* annimmt, so daß also gewisse Elektrolytzusätze ebenso wirken, wie ein gesteigerter Eiweißgehalt des Systems.

Für den Mechanismus der Eiweißfällung ist vermutlich die Tatsache der beträchtlichen hydrolytischen Spaltung von Schwermetallsalzen, deren Einfluß auf die Koagulation anorganischer Sole in neuerer Zeit vielfach bestätigt wurde (vgl. später p. 77) von einschneidender Bedeutung. Sie erklärt vor allem die großen Unterschiede der Schwellenwerte für Alkali- und Erdalkalisalze einerseits, Schwermetallsalze andererseits.

Weitere theoretische Darlegungen über die Eiweißfällungen werden an anderer Stelle (p. 79) gegeben.

Es sei hier noch erwähnt, daß GALEOTTI[1] die Schwermetalleiweißfällung als inhomogenes Gleichgewicht betrachtet und folgende Systeme:



Eieralbumin + $CuSO_4$ + H_2O
Serumalbumin + $CuSO_4$ + H_2O
Serumalbumin + $AgNO_3$ + H_2O
Kristallinisches Eieralbumin + $AgNO_3$ + H_2O

nach der Theorie der chemischen Gleichgewichte untersuchte. Er fand, daß die Niederschläge lockere Verbindungen der Eiweißkörper mit den Salzen nach veränderlichen Verhältnissen sind und konnte auf Grund einer graphischen Darstellung theoretisch feststellen, wieviel Phasen bei bekannter prozentischer Zusammenstellung eines Gemisches entstehen und wie die einzelnen Phasen zusammengesetzt sein müssen.

---

[1] Z. physiol. Chem. **40**. 492—549. 1904.

c) Eiweißfällung durch organische Verbindungen.

Eiweißkörper werden aus ihren Lösungen durch eine große Anzahl verschiedener organischer Stoffe ausgefällt.

Als wichtiges Fällungsmittel kommt zunächst der Alkohol in Betracht, in dem alle Eiweißstoffe unlöslich sind. Es gilt, wie K. SPIRO[1] findet, auch hier die Regel, daß salzfreie Lösungen durch Alkohol schwer gefällt werden, während bei Zusatz von ganz wenig Salz sofort eine irreversible Ausfällung (Denaturierung) auftritt. Harnstoff und alkohollösliche Salze begünstigen die Löslichkeit des Eiweißkörpers in Alkohol. Aceton fällt Eiweißstoffe zunächst reversibel, erst allmählich tritt Denaturierung ein.

Bekannt ist die Fällungswirkung durch Formaldehyd, ferner durch Gerbsäure.

Zu erwähnen sind ferner die Fällungen, welche nach M. HEIDENHAIN[2] basische Farbstoffe (Malachitgrün, Brillantgrün, Auramin, Neufuchsin u. a.) sowie saure Farbstoffe (Ponceau, Violettschwarz, Palatinrot, Neucoccin usw.) in Eiweißlösungen erzeugen. Auf Grund der Ergebnisse dieser Fällungsreaktionen, (welche übrigens für die Theorie der histologischen Färbungen wichtig sind), ist anzunehmen, daß es sich hierbei wesentlich nicht um physikalische Vorgänge, sondern um die Bildung von komplexen Eiweißverbindungen handelt.

d) Andere Fällungsvorgänge.

An dieser Stelle möge zunächst der Gerinnung gewisser Eiweißkörper Erwähnung getan werden; sie besteht in einer Ausfällung der durch Fermentwirkung chemisch veränderten Eiweißkörper (Kasein, Fibrinogen usw.), wobei jedoch dieser ausgefällte Zustand eine Zwischenstufe zwischen der primären Lösung und der eigentlichen Koagulation ist, da dieses „geronnene" Eiweiß durch nachträgliche Erwärmung oder Anwendung von Fällungsmitteln erst vollständiger koaguliert wird.

Ein Übergang der Eiweißkörper in den ungelösten Zustand erfolgt nach W. RAMSDEN[3] schon durch rein mechanische Wirkungen, Schütteln, Gasblasen usw.; weiter auch durch Oberflächenwirkung, Eintragen von Tierkohle oder gebranntem Ton in die Eiweißlösung. Bei der Fortführung dieser Untersuchungen[4] hat RAMSDEN ferner gefunden, daß alle Eiweißkörper mehr oder weniger rasch an der Oberfläche ihrer Lösungen feste oder stark zähflüssige Häutchen abscheiden, welche mechanisch gesammelt werden können. Im allgemeinen vollzieht sich diese Absonderung bei Stoffen, welche die Oberflächenspannung ihres Lösungsmittels herabmindern an der Grenze der Lösung und einer Gasoberfläche und zwar schon in äußerst verdünnten Lösungen. Die Häutchen sind manchmal in der Mutterlauge löslich, in anderen Fällen jedoch völlig unlöslich und zeigen oft eine auffallend hohe Viskosität. In Mischungen von Lösungen zweier Stoffe, von denen jeder für sich die Oberflächenspannung des Lösungsmittels vermindert, scheidet sich zunächst nur derjenige aus, der die größere Verminderung derselben bewirkt.

Diese Beobachtungen wurden mit Vorteil zur Erklärung verschiedener Erscheinungen, welche bei Eiweißkörpern auftreten, herangezogen. Auch die Fällungen organischer Kolloide durch Äther, Chloroform usw., die rasche Bildung der Milchhaut, die Verluste bei der Filtration von Eiweißkörpern und anderen Kolloiden durch feine Filter sind Vorgänge, welche vielleicht durch die Annahme der Bildung von Oberflächenhäutchen eine befriedigende Erklärung finden.

---

[1] Beitr. z. chem. Phys. u. Path. **4.** 300—322. 1903. — [2] PFLÜGERs Arch. **90.** 115—230. 1602. — [3] DU BOIS-REYMONDs Arch. 1894. 517. — [4] Proc. Roy. Soc. London. **72.** 156—164. 1903.

Allgemeinere Bedeutung scheint einem Fällungsvorgang zuzukommen, den K. WINKELBLECH[1] beschrieben hat. Wird eine Leimlösung mit Benzin geschüttelt, so bildet sich eine Art steifer Emulsion aus Leim, Benzin und Wasser, die sich beim Stehenlassen von der Flüssigkeit abtrennt. Diese Reaktion erwies sich als so empfindlich, daß noch in 10 ccm einer Lösung, welche 0,006 g Gelatine im Liter enthielt, auf diese Weise ein merklicher Trübungsring zu beobachten war. Außer Gelatine zeigten noch andere kolloidale Lösungen nach energischem Schütteln mit Benzin (ebenso auch mit Petroleum, Benzol usw.) beim Stehenlassen ähnliche Fällungen, so z. B. Stärkelösung, Gerbsäure, Wasserglaslösung. WINKELBLECH erklärt diesen Vorgang damit, daß die beim Durchschütteln des Gemenges entstehenden zahlreichen Einzeltröpfchen dank ihrer beträchtlichen Oberflächenspannung die Teilchen der kolloidalen Lösung in ihre Oberfläche aufnehmen, wobei diese zu größeren Komplexen zusammentreten und hierbei eine Art von Gel bilden. Beiläufig sei bemerkt, daß dieser Vorgang sich als geeignet erwiesen hat, den Gehalt einer Gelatinelösung zu ermitteln, indem diejenige Verdünnung der Lösung aufgesucht wurde, bei der eben noch eine geringe Ausscheidung durch Schütteln mit Kohlenwasserstoff eintrat. — Auch von H. KOCH[2] wurde neuerdings ein ähnlicher Fällungsvorgang zur Klärung von kolloidalen Metallsulfidlösungen durch Schütteln mit organischen flüssigen Stoffen angegeben, auch Abwässer lassen sich mit dieser Methode nach WINKELBLECH, wie W. BILTZ und O. KRÖHNKE geprüft haben[3], klären.

D. Die gegenseitige Fällung kolloidal gelöster Stoffe.

Die Gesetze der gegenseitigen Beeinflussung kolloidaler Lösungen haben für die Kolloidforschung das wesentlichste Interesse, denn es kann nach dem jetzigen Stande der Wissenschaft gesagt werden, daß eben diese Vorgänge, die sich als eng zusammenhängend mit dem elektrischen Zustand der Kolloide erweisen, in Verbindung mit den später zu erörternden Vorstellungen über die Adsorption die gemeinsame Basis zur Erklärung der Koagulationserscheinungen und auch des kolloidalen Zustandes überhaupt bilden.

Ferner konnten diese Gesetze mit Erfolg zur Deutung verschiedener anderer wichtiger Vorgänge (der Bakterienagglutination, des Färbeprozesses usw.) herbeigezogen werden.

Nach einer Beobachtung von H. PICTON und S. E. LINDER[4] fällen gewisse organische Farbstoffe einander aus ihren Lösungen aus und zwar, wie sich bei hierauf bezüglicher Prüfung ergab, besonders solche, die in Lösung verschiedensinnige elektrische Ladung zeigen. A. LOTTERMOSER[5] bestätigte, daß der Einfluß, den die Kolloide auf einander ausüben, im engsten Zusammenhang mit deren Verhalten gegen den Strom steht, indem nur jene Sole sich gegenseitig ausfällen, die verschiedenen Wanderungssinn im Stromgefälle aufweisen (vgl. Tabelle auf p. 43). Systematische Untersuchungen hat hierüber W. BILTZ[6] angestellt, indem er eine große Reihe sowohl positiv als auch negativ geladener Hydrosole auf ihre gegenseitige Wirkung prüfte; in allen Fällen zeigte sich hierbei die Gültigkeit der Annahme, daß sich nur entgegesetzt geladene Hydrosole aus ihren Lösungen auch ohne Elektrolytzusatz gegenseitig ausfällen, während gleichartig geladene sich nicht ausfällen. Doch bestehen in bezug auf das relative Mengenverhältnis wesentliche Unterschiede. Versetzt man nämlich das eine Sol mit allmählich ansteigenden Mengen des anderen, so zeigt es sich, daß bei kleinen Mengen keine Veränderung, bei zureichenden größeren Mengen völlige Ausfällung, bei

[1] Z. angew. Ch. **19.** 1653—1955. 1906. — [2] Z. analyt. Ch. **46.** 31. 1907. — [3] Z. angew. Ch. **20.** 883 1907; s. auch HOFMANN u. LUTHER Z. f. Elektroch. **13.** 540. 1907. — [4] Journ. Chem. Soc. **71.** 568—573. 1897. — [5] „Anorganische Kolloide." p. 76. — [6] Ber. **37.** 1095 bis 1116. 1904.

noch höheren Zusätzen wieder keine Veränderung auftritt. In der folgenden Zusammenstellung finden sich z. B. die Erscheinungen bei der Ausfällung des Goldhydrosols durch Thoriumhydroxyd:

10 ccm Goldhydrosol mit 1,4 mg Au + 5 ccm kolloidalem Thoriumhydroxyd variabler Konzentration.

mg ThO_2	Beobachtete Erscheinungen nach der Mischung	nach 30 Minuten
0,5	keine Fällung	höchst geringe Trübung
1,0	höchst feine Flocken	höchst feine Flocken
2,0	langsames Absetzen	langsames Absetzen
2,5	schnelles Absetzen, völlige Fällung	völlige Fällung
3,0	langsames Absetzen, völlige Fällung	völlige Fällung
4,0	höchst feine Flocken	Flocken völlig abgesetzt
5,0	keine Fällung	unverändert

Ähnliche Erscheinungen ergaben sich bei einer großen Zahl von Fällungsversuchen, es besteht also im allgemeinen für je ein Paar in Wechselwirkung tretender Kolloide ein Fällungsoptimum, wobei Überschreitung desselben nach beiden Richtungen hin Verminderung oder sogar Ausbleiben der Fällung verursacht. Die völlige Ausfällung zweier entgegengesetzt geladener Kolloide ist demnach an Innehaltung bestimmter Mengen-(„Äquivalenz"-) Verhältnisse gebunden.

Aus den angestellten Versuchsreihen ergeben sich annähernd die folgenden Mengenverhältnisse beim Fällungsoptimum:

	Fe_2O_3 mg	ThO_2 mg	CeO_2 mg	ZrO_2 mg	Cr_2O_3 mg	Al_2O_3 mg
1,4 mg kolloidales Gold werden ausgefällt von . .	3	2,5	4	1,6	0,3	0,1—0,2
28 mg kolloidales Sb_2S_3 werden ausgefällt von . .	32	20	11	6,5	3,0	2,0
24 mg kolloidales As_2S_3 werden ausgefällt von . .	13	6	4	2,0	0,5	2

Vergleicht man in dieser Tabelle die positiven Kolloide in der Anordnung, in der sie auf konstante Mengen negativer Kolloide fällend wirken, so ist ersichtlich, daß diese annähernd gleich ist, ob man die Fällungswirkung gegen Au, Sb_2S_3 oder As_2S_3 mißt. Es zeigt sich also, daß die fällende Wirkung der Kolloide ganz bestimmten Gesetzen unterliegt.

Die gegenseitige Einwirkung kolloidal gelöster Stoffe ist demnach keinesfalls auf chemische Ursachen zurückzuführen, sondern hat ihren Grund in dem physikalischen Zustand, insbesondere der elektrischen Ladung der beiden in Beziehung tretenden Kolloide. Bei der Kolloidfällung vereinigen sich die beiden Sole zu einer Absorptionsverbindung, welche sodann, falls geeignete Mengenverhältnisse bestehen, als gemischtes Gel ausfällt.

Diese Tatsachen sind geeignet, eine anschauliche Begründung der oben dargelegten „Fällungsregel" (p. 48) für Salze zu liefern. Schon W. Spring[1] nahm, wie bereits erwähnt wurde, an, daß Lösungen von Salzen höherwertiger Kationen hydrolytisch abgespaltenes Hydroxyd enthalten, das kolloidal gelöst ist. Es ist nun die Annahme naheliegend, daß dieses kolloidale Hydroxyd der

[1] Rec. Trav. chim. Pays-Bas. 19. 204—236. 1900.

Träger der Fällungswirkung für negativ geladene Hydrosole ist, und je mehr hydrolytisch abgespaltenes Hydroxyd vorhanden ist, umso energischer wird die Salzlösung koagulierend wirken. Diese Annahme erhält eine Stütze durch die Tatsache, daß kolloidale Eisenhydroxydlösung (+) durch Aluminiumchloridlösung, also hydrolytisch abgespaltenes Aluminiumhydroxyd (+), nicht gefällt wird, wie überhaupt die Fällungsregel bezüglich positiver Hydrosole keine Geltung hat.

Ferner zeigt es sich, daß die Intensität der Fällungswirkung von Salzen des Th, Fe, Al auf die Sole von As_2S_3 und Sb_2S_3 ganz ähnlich ist, wie gemäß den früher erwähnten Angaben jene der entsprechenden kolloidalen Hydroxyde. Die Salze wirken allerdings im allgemeinen intensiver als die reinen Hydroxyde, was sich daraus erklärt, daß bei den Salzlösungen gleichzeitige Fällungswirkung von Kolloid und Elektrolyt zur Geltung kommt.

Auch V. Henri, S. Lalou, A. Mayer und G. Stodel[1] haben Versuche über die Fällung von entgegengesetzt geladenen kolloidalen Lösungen angestellt, welche im allgemeinen die Ergebnisse von W. Biltz bestätigten. Silberhydrosol wurde erst durch Zufügung einer gewissen Menge kolloidalen Eisenhydroxyds, die einen kritischen Punkt übersteigen mußte, gefällt. Dieselben Autoren untersuchten auch Gemenge von Kolloiden mit gleicher elektrischer Ladung und fanden, daß derartige Gemenge aus einem unbeständigen und einem beständigen Kolloid bei nachherigem Elektrolytzusatz sich so stabil erweisen, als wäre nur das beständige Kolloid vorhanden. Diese Tatsache brachten sie mit der Wirkung der Schutzkolloide in Beziehung.

J. Billitzer[2] hat ferner die theoretische Erwägung ausgeführt, daß die gegenseitige Fällung eben dann vollständig sein muß, wenn das Mengenverhältnis der einzelnen Kolloide im umgekehrten Verhältnis der Ladung pro Mengeneinheit steht, welche die einzelnen Kolloide tragen. Die Richtigkeit dieser Vermutung wurde unter der Annahme geprüft, daß die Menge der bei der Koagulation mitgerissenen Ionen Aufschluß über die Größe der Ladung eines Kolloids gibt (vgl. p. 51). Wurde aus den Titeränderungen, welche die Hydrosole von As_2S_3, Sb_2S_3 und Fe_2O_3 bei der Koagulation durch Chlorbariumlösung in dieser hervorriefen, das relative Verhältnis der Ladungen ermittelt, so ergab das Experiment, daß tatsächlich vollständige gegenseitige Ausfällung dann eintrat, wenn die in die Mischung eingeführten Volumina sich umgekehrt verhielten, wie die beiden Ladungen.

Durch Überführungsversuche wurde ferner konstatiert, daß zu beiden Seiten des Fällungsoptimums die über dem unvollständig gefällten Gel stehende Flüssigkeit beide Kolloide nebeneinander in Solform enthält. — Gewisses Interesse bietet die Beobachtung, daß viele Kolloide aufeinander selbst dann einwirken, wenn sie gleiche Ladungen tragen; so zum Beispiel wird eine trübe Lösung von Benzopurpurin (elektronegativ) ganz klar und schmutzigbraun, wenn sie mit kolloidalem Schwefelarsen, Schwefelantimon usw. versetzt wird, Eisenhydroxyd (+) fällt sie hingegen aus.

Die Verhältnisse liegen bei organischen Kolloiden noch komplizierter. Gelatine übt im allgemeinen auf anorganische Kolloide eine Schutzwirkung aus; bleibt jedoch die zugefügte Gelatinemenge bei kolloidalem Sb_2S_3 und As_2S_3 unter einer gewissen Grenze, so zeigt sich, daß bei Elektrolytzusatz Fällung eines gemischten Gels stattfindet. Billitzer sucht in der durch Überführungsversuche festgestellten Ladung der Gelatine, die sich in saurer Lösung als positiv, in alkalischer als negativ erwies, eine Erklärung für diese und eine Reihe anderer sehr eigenartiger Erscheinungen. Das Hydrosol des Ferrihydroxyds (+) wird zum Beispiel durch Gelatine auch in geringen Mengen nicht gefällt, es treten nur

---

[1] C. rend. des séances de la Soc. de Biologie. **55**. 1666. 1904. — [2] Wien. Ber. **113**. 1159—1207. 1904.

Schutzwirkungen auf; hingegen wird es durch ein Gemisch von Gelatine und Ammoniak (nach obiger Annahme negativ) gefällt; ein Gemisch von Gelatine und kolloidalem Ferrihydroxyd bleibt endlich auf Zusatz von Ammoniak ganz klar, zeigt jedoch nachher anodische Konvektion.

Neuere Arbeiten von W. Pauli[1] weisen auf die Folgerungen hin, welche sich aus diesen Gesetzmäßigkeiten zur Erklärung der Vorgänge der Eiweißfällung ziehen lassen. Wie früher gezeigt wurde (p. 43), besitzt elektrolytfreies Eiweiß gar keine Ladung, mit Säuren versetztes Eiweiß ist positiv, alkalisches Eiweiß negativ geladen. Auf Grund der obigen Darlegungen läßt sich voraussetzen, daß dialysiertes Eiweiß durch andere Kolloide — also zum Beispiel Metallsalzlösungen mit hydrolytisch abgespaltenem Metallhydroxyd — nicht gefällt wird, während durch negativ geladene Kolloide (Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure, saure Farbstoffe) nur dann eine Fällung eintreten kann, wenn dem Eiweiß vorher durch Säurezusatz positive Ladung erteilt wird. Die Versuche bestätigen vollauf diese Voraussetzungen. Es läßt sich daher auch aussagen, daß natives Eiweiß, welches ohne weiteres durch Lösungen der Schwermetallsalze (die nach den obigen Auseinandersetzungen sich wie positiv geladene Kolloide verhalten) gefällt wird, negativen Ladungssinn besitzt.

Pauli nimmt an, daß dieser negative Ladungssinn den natürlich vorkommenden gelösten Eiweißstoffen durch einen geringen Gehalt an bestimmten Alkalisalzen, wie z. B. $NaHCO_3$ und Dinatriumphosphat erteilt wird. Aus zugesetzten Lösungen von Erdalkalisalzen machen die genannten Salze eine geringe Säuremenge frei, welche hinreicht, um die native Eiweißlösung „umzuladen". Daher sind bei nativen Eiweißlösungen, gemäß deren Ladungssinn, die Kationen zugefügter Elektrolyte, nach Zusatz von Erdalkalisalzen aber infolge des positiv gewordenen Ladungssinnes deren Anionen für die Fällungswirkung maßgebend. Ähnliche Vorstellungen lassen sich vielleicht zur Erklärung der beschriebenen komplizierten Eiweißfällungen durch Alkali- und Erdalkalisalze, ebenso der früher (p. 73) erwähnten Vorgänge der gleichzeitigen Einwirkung von Säuren und Erdalkalisalzen mit Erfolg heranziehen.

Ähnliche Erscheinungen wurden auch vielfach bei der gegenseitigen Beeinflussung anorganischer Kolloide beobachtet. In allen Fällen erfolgte eine Wiederauflösung eines Gelgemenges durch Elektrolytzusätze, welche bei beiden Komponenten gleichen Ladungssinn hervorrufen, indem das eine Kolloid „umgeladen" wird. Kieselsäuresol ist zum Beispiel in alkalischen oder sehr schwach sauren Lösungen elektronegativ, wird aber mit Zunahme der Säure positiv geladen. Neutrale oder ganz schwach saure kolloidale Kieselsäure ist gegen Elektrolytzusätze ($BaCl_2$, HCl, K_2SO_4, NH_3) sehr unempfindlich; setzt man ihr jedoch ganz wenig Ammoniak zu (erhöht also die — Ladung), so wird sie durch $BaCl_2$ sofort koaguliert. Ein neuerlicher Zusatz von Salzsäure (der + Ladung erteilt, also „umladet") verursacht Auflösung des Gels. Die Wichtigkeit dieser Tatsachen für die Erklärung des Vorganges der Peptisation (p. 8) ist naheliegend. Auch bei organischen Farbstoffen konnten eine Reihe interessanter Beziehungen beobachtet werden, welche sich in bezug auf Schutz- und Fällungswirkungen und Wiederauflösungen mit den gegebenen Theorien völlig vereinbaren ließen.

Daß auch mechanische Suspensionen ähnlichen Gesetzen folgen, wurde zunächst von M. Neisser und U. Friedemann[2] gezeigt. Eine Mastixemulsion (die negative Ladung trägt) wird, wie schon erwähnt wurde, durch Elektrolytzusatz sedimentiert, jedoch auch durch positiv geladene Hydrosole (Eisenhydroxyd, basische

---

[1] Beitr. z. chem. Phys. u. Path. **7.** 531—547. 1906; Naturw. Rundsch. **21.** 3—5, 17—20. 1906. — [2] Münch. med. Wochschr. **51.** Nr. 11. 1904.

Farbstoffe) gefällt. Die Fällung erwies sich als an bestimmte relative Grenzen gebunden; wurde ein Überschuß der Hydrosole verwendet, so trat sie nicht mehr ein. Gelatine, Serum und derartige organische Kolloide schützen die Mastixemulsion vor Sedimentation, rufen aber selbst Ausflockung derselben hervor, wenn ihnen eine kleine Salzmenge zugesetzt wird, durch die sie + Ladungssinn erhalten; sie wirken dann ebenso wie Elektrolyte. Diese Tatsachen stimmen aufs beste mit den Ergebnissen der Forschungen über das Verhalten von Gemengen aus zwei Kolloiden überein.

Nach H. Bechhold[1] übt Gelatine auf die Elektrolytwirkung gegenüber einer Mastixsuspension teils hemmende, unter gewissen Konzentrationsverhältnissen jedoch verstärkende Wirkung aus. In Verdünnungen von 0,0003 — 0,0001 % flockt Gelatinelösung für sich eine Mastixtrübung aus; auch bei noch höheren Mengen zugesetzter Gelatine zeigt es sich, daß dieser Zusatz die Sedimentation der Mastixtrübung durch Kochsalz begünstigt, wie aus folgenden Angaben hervorgeht:

1 ccm $^1/_1$-norm. NaCl + 1 ccm Mastixsuspension unter Zusatz von 2 %-iger Gelatinelösung:

ccm Gelatinelösung	Ergebnis
0	unverändert
0,0001	Ausflockung
0,0003	Ausflockung
0,001	Ausflockung
0,003	unverändert
0,01	unverändert
0,03	unverändert
0,1	unverändert

Die eben beschriebenen Vorgänge haben Wichtigkeit für die Erklärung der Bakterienagglutination (vgl. p. 61) erlangt. Es ist nicht beabsichtigt, auf diese Forschungsergebnisse genauer einzugehen, da ein anderer Teil dieses Handbuchs[2] sich speziell mit diesen Gebieten beschäftigt, doch sollen in kürzester Weise die wichtigsten Arbeiten angedeutet werden.

Landsteiner[3] wies zunächst auf die Analogie der Agglutininabsorption und der Adsorption von Salzen durch anorganische Kolloide hin. M. Neisser und U. Friedemann,[4] sowie H. Bechhold[5] verglichen in ausführlicher Weise den Vorgang der Agglutination mit gegenseitigen Einwirkungen von Kolloiden. Bakterien bilden in Wasser Aufschwemmungen, welche durch Säuren und Schwermetallsalze leicht, durch Leichtmetallsalze aber schwer ausgefällt werden. Es scheint also, daß sie Stoffe enthalten, die fähig sind, die Ausflockung durch Leichtmetallsalze zu hemmen, denn eine Bakterienaufschwemmung verhält sich so wie eine anorganische Suspension, der etwas Gelatine als Schutzkolloid zugefügt wurde. Tatsächlich gelang es auch, aus Typhusbazillen mittels destillierten Wassers einen Stoff zu extrahieren, der fähig war, Mastixsuspension gegen Ausfällung durch Elektrolyt ($MgSO_4$) zu schützen. Agglutininbakterien besitzen nun einen weit niedrigeren Schwellenwert, lassen sich also durch ganz geringfügige Elektrolytmengen niederschlagen. Es scheint also, daß durch die Agglutination die Wirkung des oben charakterisierten „Hemmungskörpers" aufgehoben wird. Chemische Veränderungen scheinen dabei eine gewisse Rolle zu spielen, denn es gelang auch, Bakterien durch chemische Einwirkung (Ausfällung mit Bleinitrat, Ferrisulfat, Alkohol, Uranylnitrat und sorgfältiges Auswaschen) so zu verändern,

[1] Z. phys. Ch. **48**. 385—423. 1904. — [2] Handbuch der angew. phys. Chemie, Die Rolle der physikalischen Chemie in Medizin und Biologie. — [3] Münch. med. Wochschr. **50**. Nr. 18. 1903. — [4] Münch. med. Wochschr. **51**. Nr. 19. 1904. — [5] Z. phys. Ch. **48**. 385—423. 1904.

daß sie sich in ihrem Verhalten gegen Salze zwischen unveränderte und Agglutininbakterien stellen.

Es stimmt dies auch mit der Vorstellung überein, welche nach P. EHRLICH[1] die Spezifität der Bindung zwischen Bakterium und Immunkörper erklären kann; nach ihr wird dem Agglutinin eine charakteristische Gruppe („haptophore“ Gruppe) zugeschrieben, welche sich mit einer entsprechenden Gruppe der bestimmten Bakteriensubstanz „verankert.“

W. BILTZ[2] betrachtet die Agglutininbakterien als Adsorptionsverbindungen, die aus einer feinen Suspension (den aufgeschwemmten Bakterien) und einer kolloidalen Lösung (den agglutinierenden Substanzen) durch gegenseitige Fällung entstehen. Er wies darauf hin, daß nach Versuchen von EISENBERG und VOLK[3] bei allmählich steigenden Agglutininkonzentrationen in bezug auf Sedimentierung der agglutinierenden Substanz ein Optimum erreicht wird, zu dessen beiden Seiten die Agglutination abnimmt. Es stimmt dies völlig mit dem oben gezeigten Verlauf des gegenseitigen Ausfällungsvorganges zweier kolloidaler Sole überein. Ferner zeigt es sich, daß die Verteilung der agglutinierenden Substanz zwischen Bakterien und Lösung dem allgemeinen Verlaufe der Verteilung eines Stoffes zwischen festem Körper und Lösung entspricht, was weiter unten ausführlicher erörtert wird.

E. WEIL[4] fand, daß Gelatine auf Typhus- und Cholerabazillen wie ein spezifisches Serum agglutinierend wirkt; dies ist insofern interessant, als man der Gelatine demnach eine haptophore Gruppe zuschreiben und in den beiden Bazillen eine identische Gruppe annehmen müßte. Es widerspricht dies jedoch der Erfahrung, daß Immunsera nur für jeden der beiden Bazillen bestehen und wirksam sind. Daraus geht hervor, daß die Vorstellung einer chemischen Bindung allein tatsächlich keinerlei volle Aufklärung bringen kann, sondern daß dem physikalischen, bzw. kolloidalen Charakter der beteiligten Stoffe eine wichtige Rolle zukommt.

Indessen haben GIRARD-MANGIN und V. HENRI[5] gezeigt, daß die Agglutination nicht vollständig mit der gegenseitig Ausfällung verschieden geladener kolloidaler Sole übereinstimmt, wie Versuche ergaben, welche mit aufgeschwemmten roten Blutkörperchen durchgeführt wurden. Es zeigte sich, daß diese Suspension, die negativen Ladungssinn besitzt, sowohl durch positiv, wie durch negativ geladene Kolloide gefällt werden kann. Zur Erklärung des eigentümlichen Verhaltens derartiger Aufschwemmungen nehmen sie an, daß die Blutkörperchen aus einer kolloidalen Umhüllung bestehen, welche Salze (insbesondere $CaSO_4$ und $MgSO_4$) einschließt. Durch die Wirkung dieser Salze soll nun ein zugefügtes instabiles Kolloid so gefällt werden, daß sich um das Blutkörperchen eine Hülle von Koagulum bildet. Dies konnte dadurch bewiesen werden, daß eine isotonisehe Lösung von Rohrzucker aus den Blutkörperchen die vorhandenen Salze durch Diffusion extrahierte, worauf dann die Körperchen tatsächlich nur ganz schwache Fällung durch Kolloide zeigten. Wurden im Gegenteil die Blutkörperchen mit Salzlösungen (NaCl, Sulfate) gewaschen, so nahm ihre Fällbarkeit durch Kolloide (z. B. Eisenoxydhydrat) beträchtlich zu. Auch durch anderweitige Versuche konnte die angegebene Theorie bestätigt werden.

Die mit den eben erwähnten Vorgängen eng zusammenhängenden Fragen der Färbetheorie, der Prinzipien der Abwässerreinigung, sowie der Beziehungen zwischen Toxin und Antitoxin werden an späterer Stelle behandelt.

---

[1] D. med. Wochschr. 1898. 595. — [2] Nachr. k. Ges. d. Wiss. Göttingen. 1904. Heft 1. — [3] Z. f. Hygiene. **40.** 155. 1902. — [4] Centr. Bl. f. Bakt. und Parasitenk. I. **37.** 426—433. 1904. — [5] C. rend. **138.** 1461—1463. 1904; C. rend. Soc. de Biologie. **56.** 866, 931, 974; **57.** 34, 65. 1904.

9. Wirkungen verschiedener Strahlen auf kolloidale Lösungen.

Der Einfluß von Elektronen auf kolloidale Lösungen wurde von W. B. HARDY[1] untersucht; es ergab sich hierbei, daß Blutglobulin in essigsaurer Lösung in einem elektrischen Felde von der Anode zur Kathode, in alkalischer Lösung im umgekehrten Sinne wandert. Bei der Einwirkung von Radiumstrahlen zeigte es sich, daß die elektronegativ geladene Lösung gelblich und undurchsichtig, die positiv geladene beweglicher und wenig opalisierend wird.

W. SPRING[2] stellte Versuche über die Durchlässigkeit trüber Medien für X-Strahlen an, indem er die Wirkung einer Schicht von Mastixsuspension, den Hydrosolen des Schwefels, Golds, Platins usw. mit jener der gleichen Schicht reinen Wassers verglich. Um jedoch die Undurchlässigkeit der trübenden festen Substanz selbst zu kompensieren, wurde das Ende des Troges, welcher das reine Wasser enthielt, mit einem kompakten Häutchen von fester Substanz überzogen, deren Menge ebenso groß war, wie jene der im kolloidalen Zustand in der Flüssigkeit befindlichen Substanz. Bei Durchführung des Versuches zeigte es sich, daß die Wirkung auf die photographische Platte in beiden Fällen gleich intensiv sei, daß demnach die X-Strahlen trübe Medien ebenso passieren, wie reines Wasser.

V. HENRI und A. MAYER[3] untersuchten die Einwirkung von Radiumbromid auf die Hydrosole des Eisenhydroxyds und des Silbers. Beide blieben nach viertägiger Einwirkung völlig unverändert; wurde jedoch ein Elektrolyt (z. B. Natriumnitrat) in geringer, unter dem Schwellenwert bleibender Konzentration zunächst zugefügt und das Gemenge der Einwirkung des Radiumbromids ausgesetzt, so wurde das kolloidale Eisenhydroxyd koaguliert, das Silber hingegen nicht. Die X-Strahlen, welche negative Ladung tragen, vermögen also nur das positiv geladene Kolloid zu fällen und bleiben auf das negativ geladene ohne Wirkung. — In einer weiteren Bemerkung derselben Forscher[4] werden diese Tatsachen bei Beobachtung anderer Kolloide und zwar bei positiv geladenen, wie Magdalarot und Methylviolett und auch bei negativ geladenen, wie Anilinblau und Kupferferrocyanür neuerdings bestätigt.

10. Fermentähnliche Wirkung von Metallhydrosolen.[5]

Die interessante Tatsache, daß Metallhydrosole energische katalytische Wirkungen ausüben und hierbei in vielen Beziehungen an die organischen Fermente erinnern, wurde von G. BREDIG gefunden und in zahlreichen Arbeiten seiner Schüler weiter untersucht.

Insbesondere wurde die katalysierende Wirkung der Metallsole auf die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds studiert. Diese Substanz kann durch die verschiedensten Stoffe: fein verteilte Edelmetalle, MnO_2, PbO_2, ferner durch gewisse, in pflanzlichen und tierischen Säften vorkommende Fermente, die sogenannten „Katalasen“ in Wasser und Sauerstoffgas zersetzt werden. Besonders heftige katalytische Wirkungen verursachen kolloidal gelöste Edelmetalle, wie Pt und auch Ag, Au, Pd, Jr, ferner MnO_2 in alkalischer Lösung.

Verschiedene Versuche erwiesen zunächst die Identität der Wirkungen des kolloidalen Platinsols mit denen von Platinmohr.

Diese anorganischen Sole sind, wie die organischen Enzyme, deren Kolloidnatur vielfach bestätigt wurde, heterogene Katalysatoren. Die weitgehende Analogie dieser zwei Körpergruppen findet hierin eine Erklärung und hat BREDIG

[1] Proc. Cambr. Phil. Soc. **12.** III. 201. 1903. — [2] Rec. trav. chim. Pays-Bas. **21.** 460—464. 1903. — [3] C. rend. **138.** 521—524. 1904. — [4] Compt. rend. Soc. de Biologie. **57.** 33. 1904. — [5] Näheres hierüber in: G. BREDIG, „Anorganische Fermente.“ Leipzig. 1901.

veranlaßt, die Metallsole als „*Anorganische Fermentlösungen*" zu bezeichnen.

Die katalytische Wirksamkeit kleiner Metallmengen ist eine enorm große; G. Bredig und R. Müller v. Berneck[1] fanden z. B., daß 1 g-Atom Platin noch in einer Verdünnung von 70 Mill. Liter deutlich katalytisch auf die mehr als millionenfache Menge H_2O_2 wirkte.

Geringe Zusätze von Natriumhydroxyd steigern die Wirkung des Metalles (Gold oder Platin) ganz erheblich, indem bei konstantem Metallgehalt und steigendem Alkaligehalt die Geschwindigkeit der Katalyse wächst. Doch tritt diese Steigerung nicht unbegrenzt auf, sondern erreicht bei einem gewissen Alkaligehalt ein Maximum, um dann wieder abzunehmen; unter Umständen kann die Geschwindigkeit bei großen Alkalimengen sogar geringer sein, als in neutraler Lösung.

Folgende Zahlen, welche für ansteigende Natronmengen die für 50 % der Umsetzung erforderlichen Zeiten angeben, zeigen dieses Maximum der Geschwindigkeitsbeeinflussung sehr deutlich:

	$0{,}05\ H_2O_2 + 0{,}000003\ Pt$										
Natronmenge	$\frac{1}{\infty}$	$\frac{1}{512}$	$\frac{1}{256}$	$\frac{1}{128}$	$\frac{1}{64}$	$\frac{1}{32}$	$\frac{1}{16}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	1 norm.
Zeit f. 50 % Umsetzung in Min.	255	34	28	24	25	22	34	34	70	162	520

Es ist nun bemerkenswert, daß *organische Enzyme* in analoger Weise durch Zusatz variabler Kalimengen in ihrer katalytischen Wirkung beeinflußt werden, wie J. Jacobson[2] für Emulsin, Pankreas- und Malzenzym festgestellt hat. Die folgende Tabelle zeigt die bei steigenden Kalimengen erforderlichen Zeiten, zur Entwickelung von je 170 ccm Sauerstoff aus Wasserstoffsuperoxyd durch Emulsin:

	Emulsin + H_2O_2					
Kalimenge	$\frac{1}{\infty}$	$\frac{1}{130}$	$\frac{1}{70}$	$\frac{1}{40}$	$\frac{1}{30}$	$\frac{1}{25}$
Zeit in Minuten (170 ccm O_2) .	30	3	6	15	30	< 30

Auch hier tritt also bei steigenden Alkalimengen ein deutliches Maximum der Geschwindigkeit auf. Stellt man daher diese Zahlen in einem rechtwinkligen Koordinatensystem graphisch dar, so ergeben sich in beiden Fällen (beim kolloidalen Metall und auch beim organischen Ferment) Kurven, die einen analogen Verlauf zeigen.

Die Geschwindigkeit der Katalyse hängt außerdem von verschiedenen anderen Umständen ab. Sie sinkt mit steigender Verdünnung des Metallsols und zwar nicht proportional derselben, sondern rascher. Außerdem spielt der Zustand des Kolloids, also die Art seiner Darstellung, seine Vorgeschichte und sein Alter eine wesentliche Rolle. Ganz ähnliche Gesetzmäßigkeiten konnten bei organischen Enzymlösungen beobachtet werden.

Der Einfluß der Temperatur kennzeichnet sich im allgemeinen dadurch, daß *kurze* Erwärmung die Geschwindigkeit der Katalyse erhöht. *Längere* Erwärmung hingegen, insbesondere bei Gegenwart von Elektrolyten, schwächt die Wirkung des kolloidalen Platinkatalysators. Bei der katalytischen Vereinigung des Knallgases durch kolloidales Platin konnte daher C. Ernst[3] zeigen, daß bei graduell ansteigender Erwärmung ein Maximum der Aktivität erreicht wird. — Diese beiden Erscheinungen, Erhöhung der katalysierenden Wirkung bis zu einem

[1] Z. phys. Ch. **31**. 258—353. 1900. — [2] Z. physiol. Ch. **16**. 340. 1892. — [3] Z. phys. Ch. **37**. 448—484. 1901.

bestimmten Optimum bei steigender Temperatur und Abschwächung dieser Wirkung durch längere Erwärmung konnte ganz analog bei organischen Enzymen beobachtet werden.

Von höchstem Interesse sind die sogenannten „Vergiftungs- und Lähmungserscheinungen", die sich bei Metallsolen verfolgen lassen und bei denen die Analogien mit den organischen Fermenten am deutlichsten hervortreten.

Wie G. Bredig und W. Reinders[1] fanden, verzögert Schwefelwasserstoff schon in äußerst geringer Menge — in einer Verdünnung 1 : 300000000 — deutlich die Metallkatalyse. Wie schon Schönbein gefunden hatte, wirkt Schwefelwasserstoff ebenso auf organische Fermente.

Blausäure setzt schon bei Verdünnungen von 0,0014 mg pro 1 l die Geschwindigkeit der Katalyse durch kolloidales Platin um die Hälfte herab; ganz analog wirkt sie auf organische Fermente wie die Katalase im Blut, Fibrin, Emulsin, Pankreassaft und auf Zymase. Sowohl bei den eben genannten organischen Katalysatoren, als auch bei den Metallsolen zeigt es sich ferner, daß nach einer längeren Zeit anfänglicher Lähmung die katalytische Wirkung wieder allmählich auftritt und sich sukzessive steigert. Die lähmende Wirkung der Blausäure verschwindet also allmählich, der Katalysator „erholt" sich gewissermaßen von der „Vergiftung" und wird wieder wirksam.

Ähnliche „Vergiftungserscheinungen" ließen sich für Gold- und Platinhydrosol bei Einwirkung von Jodcyan, Jod, Brom, Anilin, Arsenwasserstoff, Kohlenoxyd und anderen Substanzen erkennen.[2] Manche dieser Stoffe wirkten auch vergiftend und lähmend auf organische Katalysatoren.

Ganz analoge Erscheinungen wie bei den Solen des Platines und Goldes konnten auch bei jenem des Palladiums erkannt werden (G. Bredig und K. Fortner.[3])

Alle diese Erscheinungen deuten auf eine weitgehende Analogie zwischen den katalytischen Wirkungen anorganischer Substanzen und den Fermentwirkungen in der organischen Welt hin.

Die moderne Entwickelung der Wissenschaft von den Enzymen, welche vielfach die Forschungen über die Kolloidalgebilde zunutze ziehen konnte, wird in einem anderen Teile dieses Handbuches geschildert,[4] so daß es genügt, hier auf diese Arbeit zu verweisen.

---

[1] Z. phys. Ch. **37.** 323—341. 1901. — [2] Bredig und Reinders, l. c.; ferner G. Bredig und K. Ikeda, Z. phys. Ch. **37.** 1—68. 1901. — [3] Ber. **37.** 798—810. 1904. — [4] Handbuch der angew. phys. Chemie, G. Bredig, Kontaktchemie und Lehre von der Katalyse und Enzymwirkung.

Die kolloidalen Gele.

Mußte bereits am Eingange der Betrachtungen über die kolloidalen Lösungen darauf hingewiesen werden, daß bei der großen Zahl und Verschiedenheit jener Stoffe, welche in kolloidal gelöstem Zustande aufzutreten vermögen, eine durchgreifende und vollständige Analogie der Eigenschaften dieser Gebilde weder zu erwarten sei noch tatsächlich gefunden werden konnte, so gilt dies umsomehr für die nunmehr zu besprechenden kolloidalen Gele. Denn ihre Beschaffenheit hängt wesentlich von äußeren Bedingungen, wie Bildungsweise, Alter und dergl. ab, die neben der stofflichen Zusammensetzung dieser Gebilde eine wichtige, in ihrem Wesen jedoch vielfach noch unerkannte Rolle spielen.

Die nun folgenden Auseinandersetzungen sollen daher vor allem einzelne bei gewissen Gruppen kolloidaler Gele erkannte und näher untersuchte Erscheinungen zusammenfassen, um Anhaltspunkte zur Beurteilung der bisher bekannten Eigenschaften dieser Gebilde zu ergeben.

1. Niederschläge und Niederschlagsmembranen.[1]

Die übersättigte Lösung eines festen Körpers stellt in Berührung mit Spuren des letzteren einen labilen Zustand dar, welcher erst nach Ausscheidung einer entsprechenden Menge des festen Körpers stabil wird. Zur Auslösung dieser Zustandsänderung bedarf es aber bei kristallisierenden Substanzen im allgemeinen des Vorhandenseins eines mikroskopisch kleinen Kristallteilchens der Substanz selbst oder einer isomorphen Verbindung. Doch kann sich der Vorgang auch so vollziehen, daß sich zunächst Tröpfchen einer reicheren übersättigten Lösung anderer Zusammensetzung ausscheiden, welche allmählich fest werdend in den kristallinischen Zustand übergehen. Der letztere Fall tritt besonders dann ein, wenn zur Lösung eine zweite Flüssigkeit gefügt wird, in welcher der feste Körper unlöslich ist.

Schon FRANKENHEIM[2] führte die Trübung, welche der Zusatz von Alkohol zu einer gesättigten Lösung von Aluminiumsulfat in Wasser bewirkt, auf die Bildung zahlreicher Tröpfchen zurück, die mit der Zeit niederfallen und sich in Oktaeder verwandeln. Ähnlich verhielten sich die Sulfate von Na, Mn und Mg sowie andere leicht lösliche Salze. —

Dieser Vorgang ist nach O. LEHMANN[3] folgendermaßen zu erklären: „Im Falle der beschränkten Mischbarkeit der fremden Flüssigkeit, welche einer Lösung

---

[1] Vgl. O. LEHMANN, Molekularphysik. Leipzig. 1888. I. p. 501—523. — [2] Ann. Phys. (2) **111.** 1. 1860. — [3] Molekularphysik. Bd. I. p. 504.

beigemischt wird, gestaltet sich die Erscheinung nur dadurch komplizierter, daß sich zunächst bei der Mischung Tröpfchen ausscheiden, z. B. viel Salzlösung mit wenig Alkohol und Alkohol mit wenig Salzlösung, welche nach einiger Zeit infolge ihres Übersättigungszustandes kristallisieren, worauf dann das Gleichgewicht abermals gestört ist, insofern die nun gerade im Sättigungszustande befindliche Lösung wieder Wasser an den Alkohol abgibt, dadurch abermals übersättigt wird, somit den Kristall zum Weiterwachsen bringt usw., bis schließlich das ursprüngliche Tröpfchen ganz verschwunden und an dessen Stelle ein Kristall getreten ist." Derartige Tröpfchenbildungen wurden speziell beim Zusammenbringen von alkoholischer Kampferlösung mit Wasser genauer untersucht.[1]

Ähnliche Erscheinungen treten bei chemischen Vorgängen auf, bei denen durch Zusammenbringen von Lösungen schwerlösliche Verbindungen entstehen. Es tritt dann eine Übersättigung ein, welche entweder durch spontane Bildung eines kristallinischen Niederschlags zur stabilen Form des Systems führt, oder es werden, wie früher beschrieben, halbfeste Zwischenstufen entstehen, die erst ganz allmählich zum kristallisierten Zustand des festen Stoffes führen.

Derartige Vorgänge hat bereits G. Rose[2] betrachtet, als zu einer Calciumchloridlösung Ammonkarbonat gefügt wurde; es bildeten sich kleine Kugeln, die sich später in Kristalle verwandelten. — H. F. Link[3] fand bei der Fällung von Lösungen der Kalk- und Bleisalze mit Kalilauge, Natronlauge und Kohlensäure runde Körner von halbfester Substanz. — F. F. Runge[4] erhielt, indem er verschiedene Salzlösungen mittels der Kapillarwirkung auf Filtrierpapier zusammenfließen ließ, charakteristisch geformte farbige Zeichnungen; so z. B. auf Filtrierpapier, das mit Kupfersulfat imprägniert war, mittels Ammoniumphosphat oder Ferrocyankalium, und ähnlichen anderen Kombinationen anorganischer Salze.

Vogelsang[5] beobachtete beim Verdunsten des Lösungsmittels verdickter Schwefellösungen, daß sich zunächst übersättigte Tröpfchen bilden, welche immer mehr und mehr des noch in ihnen enthaltenen Lösungsmittels abgeben und so allmählich zu festen, isotropen Kügelchen erstarren, welche dieser Forscher als Globuliten bezeichnete. Diese Beobachtung legte er einer Theorie der Kristallisation zugrunde, dahingehend, daß stets die Bildung von Globuliten der Kristallbildung vorausgehe. Indem diese Globuliten sich, solange sie noch genügend plastisch sind, gesetzmäßig anordnen, bilden sie das eigentliche Kristallskelet; sind sie hingegen bereits völlig hart geworden, so wandeln sie sich nicht mehr in Kristalle um.

Ähnliche Ansichten wurden schon früher von C. G. Ehrenberg[6] und H. F. Link[7] ausgesprochen; wie hier übrigens erwähnt sein mag, wurde diese Globulitentheorie in der Folge vielfach angefochten.

Die bisher erwähnten Tatsachen bezogen sich im allgemeinen auf kristallisierende feste Stoffe; anders liegen die Tatsachen bei amorphen Körpern, sie gehen graduell aus dem flüssigen in den festen Zustand über. Es ist jedoch vielfach unberechtigt, von der Bildung eines „amorphen, unlöslichen" Niederschlages zu sprechen, denn es ist wahrscheinlich, daß bei Erhöhung der Schwerlöslichkeit die Niederschläge äußerst feinkörnig werden, so daß mit Hilfe des Mikroskops die kristallinische Struktur nicht mehr erkannt werden kann. So wurde gefunden, daß auch scheinbar amorphe Substanzen Globuliten bilden, die sich gruppieren können und entweder in Schichten oder konzentrischen Kreisen, die Sphären bilden, ordnen.

---

[1] O. Lehmann, Z. f. Krystall. **1.** 460. 1877. — [2] Ann. Phys. (2) **42.** 354. 1837; **111.** 157. 1860. — [3] Ann. Phys. (2) **46.** 258. 1839; „Über die Bildung der festen Körper." Berlin. 1847. — [4] F. F. Runge, „Der Bildungstrieb der Stoffe." Veranschaulicht in selbst gewachsenen Bildern. Oranienburg-Berlin. 1855. — [5] Ann. Phys. (2) **143.** 621. 1871. — [6] Ann. Phys. **36.** 101—106. 1836. — [7] l. c.

Der erste Fall tritt ein, wenn zwei Lösungen zusammentreffen, die einen schwerlöslichen Niederschlag geben. Unter geeigneten Bedingungen können sich längs der Grenze der beiden Schichten zusammenhängende Häutchen bilden, die keine homogene Struktur zeigen — wie nach der Art ihrer Entstehung zu erwarten wäre — sondern deren Oberfläche sich bei starker Vergrößerung körnig erweist.

Derartige häutige Niederschläge bezeichnet man nach M. Traube[1] als Niederschlagsmembranen. Ist die eine Flüssigkeit von der anderen vollständig umgeben, so bilden sich unter geeigneten Vorsichtsmaßregeln zusammenhängende Membranen, die in sich selbst geschlossen sind, künstliche Zellen. Solche können aus Leim- und Tanninlösung, aus Eisenchlorid und Wasserglas, Kupfervitriol und Ferrocyankalium erhalten werden.

Für tatsächlich amorphe Niederschläge — und mit solchen hat man es in den meisten Fällen bei Ausscheidung des Gels aus einer kolloidalen Lösung zu tun — gilt im allgemeinen die Tatsache, daß sie niemals durch plötzliche Umwandlung aus dem flüssigen in den festen Zustand übergehen, sondern allmählich fest werden, ohne den amorphen Zustand zu verlassen.

Nach J. M. van Bemmelen[2] geht diese Abscheidung von amorphen Stoffen folgendermaßen vor sich. Sind zwei Flüssigkeiten A und B nicht mischbar, so bilden sie bei einer bestimmten Temperatur und einem bestimmten Drucke im allgemeinen zwei Schichten — S_1 und S_2 — eine von A, die etwas B, und eine von B, die etwas A gelöst enthält. Ist nun A bei den Versuchsbedingungen fest, so können folgende Fälle eintreten:

1. A nimmt gleich bei der Ausscheidung den kristallinischen Zustand an; es scheint dies jedoch nur ein besonderer Fall zu sein.

2. A scheidet sich amorph aus; dann geschieht dies nicht plötzlich wie im vorigen Falle, sondern ganz allmählich, indem die Substanz eine Reihe labiler Zustände durchläuft, die kontinuierlich stabiler werden. Es können z. B. kleine Tröpfchen entstehen, die nachher allmählich hart werden und zu hornartigen Massen eintrocknen (beobachtet bei der Fällung von Silbermetaphosphat aus Silbernitratlösung mittels Natriumphosphatlösung). In anderen Fällen bilden sich Globuliten, welche den Übergang zur kristallinischen Struktur bilden können. Schließlich kann die sich ausscheidende Substanz A zusammenhängende Membranen bilden, welche halbflüssig sind und aus viel A mit wenig B bestehen.

G. Quincke[3] erklärt diese Vorgänge durch die Vorstellung, daß flüssige Niederschläge unlöslicher Verbindungen sich ausscheiden, wenn eine übersättigte Lösung entstanden ist, indem sich zwei Anteile bilden: eine klebrige, ölartige Flüssigkeit A, Wasser oder Salzlösung B, wobei an der Grenzfläche A—B eine Oberflächenspannung besteht. Diese ölartige Flüssigkeit wandelt sich ganz allmählich aus dem gallertartigen Zustand in den brüchigen um.

So z. B. bilden Lösungen von $CuCl_2$, $CoCl_2$, $NiCl_2$ oder $FeCl_2$ mit Ferrocyankalium übersättigte Lösungen, aus denen sich in kurzen Zwischenräumen oder periodisch ein flüssiger, ölartiger Niederschlag abscheidet, der später erstarrt. Hierbei wird er undurchsichtiger und spezifisch schwerer, gibt also vielleicht Wasser ab. — Auch bei Lösungen von Calciumnitrat, Chlorcalcium und Calciumbicarbonat, die mit kohlensauren und kaustischen Alkalien zusammengebracht wurden, entstanden derartige flüssige, ölige Niederschläge, welche 1—3 Sekunden, ja in manchen Fällen stundenlang flüssig blieben, ehe sie erstarrten.

---

[1] Arch. f. Anat. und Physiol. 1866. 87—165. — [2] Z. anorg. Ch. **18**. 14—36. 1898. — [3] Ann. Phys. (4) **7**. 631—682, 701—744. 1902.

2. Mikrostruktur der Gele.

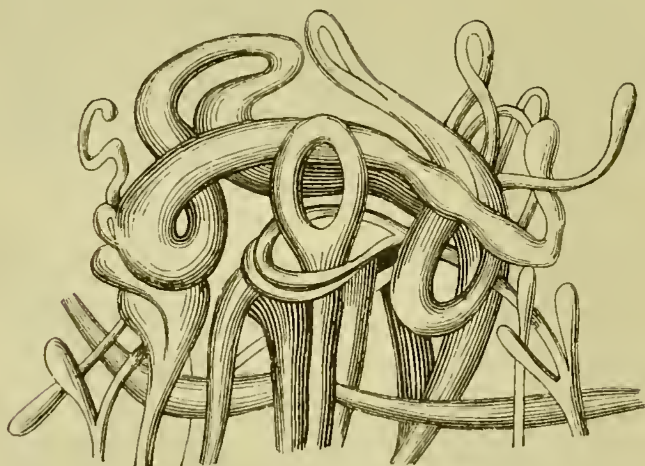
a) Myelinformen.

Nach einer Beobachtung von E. GAD[1] bilden Tropfen von fettsäurehaltigem Öl in Sodalösung ohne jede mechanische Einwirkung Emulsionen, indem vom Öltropfen aus Ästchen in die Flüssigkeit schießen, welche in kleine Tröpfchen zerfallen, während die umgebende Flüssigkeit in lebhafte Bewegung gerät.

G. QUINCKE[2] erhielt beim Zusammenbringen von Eiweiß, fetten Ölen und Wasser ähnliche Gebilde, die spontane Bewegungen zeigten, welche denen der Amöben und lebenden Protoplasmagebilde ähnlich waren. Er suchte die Ursache dieser Erscheinung darin, daß die Oberflächenspannung an der Grenze von Olivenöl und Wasser um 84 $^0/_0$ sinkt, sobald in dem Wasser Seife aufgelöst wird. Bildet sich daher an einer Stelle der Oberfläche eines in Wasser befindlichen Öltropfens Seife, so sucht sich die Seifenlösung ungemein rasch auf der Oberfläche des Öltropfens auszubreiten und verursacht dadurch die lebhafte Bewegung, durch welche auch die Tröpfchen abreißen, worauf sich der Vorgang erneuert.

Unter gewissen Verhältnissen entstehen statt einer Emulsion eigentümliche kolben- oder keulenförmige Verästelungen, welche sich gegenseitig verschlingen und verästeln. Nach den Untersuchungen von E. BRÜCKE[3] über derartige Gebilde — welche dieser Forscher wegen ihrer Ähnlichkeit mit Formen, wie sie das in Wasser austretende Nervenmark bildet, als Myelinformen bezeichnet hat, — genügt die Erklärung QUINCKES nicht vollständig, da die Erscheinung bei reinem Öl mit Alkali ausbleibt und nur deutlich hervortritt, wenn das Öl einen Zusatz von Ölsäure erhält. Ähnliche Formen ergeben sich bei Anwendung von Cholesterinkristallen und Seifenwasser; wird diese Mischung eingedampft, so gibt sie beim Benetzen mit Wasser neuerlich Myelinformen.

Besonders schöne Bildungen erhielt FAMINTZIN[4] aus Ölsäure mit verdünntem Ammoniak; derartige Formen, nach O. LEHMANNS[5] und R. FUNCKES[6] Beobachtung reproduziert, zeigen Figur 8 und 9.



Figur 8.
Myelinformen (nach O. LEHMANN)



Figur 9.
Myelinformen von erukasaurem Heptylamin ($C_{22}H_{41}O_2 \cdot NH_3 \cdot C_7H_{15}$) mit Wasser, vergr. 85 lin. (R. FUNCKE)

Nach einer neueren Arbeit von G. QUINCKE[7] ist die Bildung der Myelinformen so zu erklären, daß starre Seifenkristalle von einer dünnen Ölsäurehaut umschlossen werden, durch welche Wasser hindurchdiffundiert, so daß das Volumen des Inhaltes zunimmt und die Ölsäureblase wächst, indem sie sich unter Auf-

[1] DU BOIS-REYMONDS Arch. f. Anat. u. Phys. 1878. 181—205. — [2] Arch. f. Physiol. **19**. 129—144. 1879. — [3] Sitzungsber. d. Wiener Akad. **79**. III. 267. 1867. — [4] Bull. Acad. St. Petersburg. **29**. 414—416. 1884. — [5] Molekularphysik. Bd. I. p. 522. — [6] „Über das Verhalten von Heptylaminseifen gegen Wasser." Diss. Heidelberg. 1900. — [7] Ann. Phys. (3) **53**. 593—692. 1894.

lösung der eingeschlossenen Seife und Ausbreitung dieser Seifenlösung an der äußeren Grenze der Ölsäurehaut zu einer zylindrischen Röhre ausdehnt.

O. LEHMANN[1] erweiterte die Vorstellungen über die Ursachen der Myelinbildung durch eine Reihe anderer Beobachtungen, die wohl die Notwendigkeit des Vorhandenseins einer Ölsäureschicht zur Entstehung dieser Gebilde, jedoch nicht die Annahme QUINCKES unterstützen, daß ihr Inhalt wässerig sei. Im Gegenteil erwies es sich, daß der Inhalt von gallertiger Konsistenz bleibt, also nicht wie QUINCKE annimmt, durch seine Verdünnung und Volumvermehrung das Wachstum verursacht. Vielmehr nimmt LEHMANN an, daß beim Eintreten der einen Flüssigkeit A (Ölsäure) aus der Flüssigkeit B, mit welcher sie nicht mischbar ist (Alkohol mit Seife) in die Flüssigkeit C, mit der sie mischbar ist (Wasser), infolge des Binnendrucks, welcher an der Grenze des Tropfens zwischen A und B besteht, zwischen A und C jedoch verschwindet, eine äußerst lebhafte Ausbreitung der Moleküle von A in die Zwischenräume der Moleküle von C eintritt. Ist die Flüssigkeit A sehr zähe, so wird die geringe Kraft der Oberflächenspannung genügen, um bleibende Deformation zu bewirken. Die Bildung der Myelinformen beruht also hiernach auf einer Art Herauspressen eines weichen festen Körpers infolge von Änderungen des Binnendruckes.

b) Die Zellenstruktur der Gele.

An anderer Stelle wurde gezeigt, daß sich längs der Grenzen zweier Schichten, die einen unlöslichen Niederschlag geben, zusammenhängende Niederschlagsmembranen bilden können. Diese Membranen können nun unter Umständen zu Polygonalkörpern zusammentreten, indem sie die Wände einer allseits geschlossenen Zelle bilden, welche die Flüssigkeit einschließt. Diese Erscheinung ist der Schaumbildung analog, welche z. B. beim Schütteln von Seifenwasser mit Luft auftritt, die Schaumzellen bestehen hier aus flüssigen viskosen Wänden und schließen Luft ein.

Im allgemeinen Fall der Ausscheidung eines amorphen Stoffes A, der in einer Flüssigkeit B gelöst war, verläuft also die Entstehung derartiger Hohlkörper so, daß sich Wände aus einer viskosen Flüssigkeit L_1 (viel A mit wenig B) bilden, welche eine Lösung L_2 (viel B mit wenig A) einschließen.

Der Vorstellung, daß amorphe Körper sich aus Flüssigkeiten in kleinen Molekülkomplexen abscheiden, die befähigt sind, sich unter Umständen in verschiedener Weise aneinanderzulegen, gab bereits NÄGELI[2] Ausdruck. Er bezeichnete derartige hypothetische Molekülkomplexe, die untereinander durch eine spezifische anziehende Kraft zusammenhängen, als Mizellen und nahm an, daß durch immer festere Aneinanderlegung und innigere Zusammenfügung derselben ein Netz von Mizellenhaufen sich ausscheidet, welches Flüssigkeit einschließt.

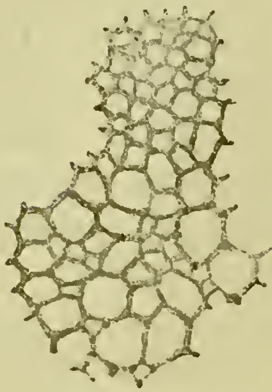
J. M. VAN BEMMELEN[3] nahm nun an, daß bei der Koagulation von Kolloiden die Teilchen sich fortschreitend vom Wasser trennen, wobei sie sich in halbflüssigem Zustande mit Wassermolekülen zu einer zellenartigen Membran oder Mizelle von gewisser Form anordnen. Diese Mizellen hängen an gewissen Stellen zusammen und bilden eine größere Membran, welche aus einem Maschenwerk oder Netz besteht.

Diese theoretischen Annahmen erhielten durch die äußerst eingehenden Untersuchungen von O. BÜTSCHLI völlig neue Gesichtspunkte, da es diesem Forscher gelang, bei einer Reihe von Niederschlägen und kolloidalen Gelen derartige Mikrostrukturen tatsächlich nachzuweisen.

---

[1] O. LEHMANN, „Flüssige Kristalle." Leipzig. 1904. p. 254. — [2] „Theorie der Gärung." München. 1879. p. 121. — [3] Z. anorg. Chem. **13**. p. 304. 1896; **18**. p. 15. 1898.

Seine Arbeiten nahmen ihren Ausgang[1] von der Untersuchung der Schaumgebilde, welche besonders aus Olivenöl mit Wasser unter Einfluß einer geringen Menge Kaliumkarbonat, Rohrzucker oder Kochsalz, ferner aus Schmierseife mittels Benzol oder Xylol entstanden. In allen diesen Fällen erwiesen sich diese Gebilde bei mikroskopischer Untersuchung als polyedrische Maschenwerke, welche ähnlich wie Bier- oder Seifenschaum aus einem Wabenbau bestehen. Die einzelnen Waben sind so gebaut, daß drei Flächen unter wechselndem Winkel in einem Knotenpunkt zusammentreffen. Die Flächen sind an den Knotenpunkten deutlich verdickt, so daß der Schaum bei schwacher Vergrößerung den Eindruck einer feinkörnigen Struktur macht, während jedoch, wie das Experiment ergab, feinkörnige Einschlüsse nicht vorhanden sind. Die Weite der einzelnen Maschen wurde mit höchstens 0,005—0,001 mm gefunden. Figur 10 zeigt ein derartiges Wabenwerk von Schaum, das aus Olivenöl mittels Kochsalz erhalten wurde. — Ganz analoge Wabenstrukturen stellte BÜTSCHLI bei den verschiedensten Pflanzen- und Tierzellen fest, so daß er auf eine wabige Beschaffenheit des Protoplasmas schließen konnte, welche er zur Erklärung der besonderen Eigenschaften desselben (Bewegungserscheinungen, Wachstum usw.) mit Erfolg heranzog.



Figur 10.
Schaum aus Olivenöl mit Kochsalz hergestellt. Partie des Wabenwerks. Vergrößerung 1800. (Nach BÜTSCHLI).

In weiteren Arbeiten wurden die Strukturen der verschiedensten Niederschläge, Hydrosole und Gerinnungsschäume untersucht.

Geronnene kolloidale Stoffe — zum Beispiel Gelatinefällung mit 2 % Gerbsäure, Chromsäure oder Alkohol, Eiweiß, welches durch Hitze oder Salzwirkung gefällt wurde, Fällung von arabischem Gummi mit Alkohol — zeigten vorzügliche Wabenstrukturen.[2]

In gequollenem Agar konnte ebenfalls eine solche erkannt werden, weshalb BÜTSCHLI annahm, daß bei Agar und Gelatine schon im trockenen Zustande eine feine Schaumstruktur vorhanden ist, deren Hohlräume sich bei der Quellung mit Wasser füllen.[3]

Stärkekleister und die einzelnen Schichten aufgequollener Stärkekörner erwiesen sich bei mikroskopischer Beobachtung als wabig gebaut; beim Eindampfen, Ausfrieren der Stärkelösung oder Fällung derselben durch Tannin entstehen feste Niederschläge, welche gleichfalls feinwabige Strukturen aufweisen.[4] Durch Zusatz von Gelatine zur Stärkelösung und Eindampfen des Gemenges konnte BÜTSCHLI Sphärokristalle erhalten, deren mikroskopischer Bau vollständig dem der natürlichen Stärkekörner entsprach, doch konnte diese „künstliche Stärke", trotzdem sie sich chemischen Reagenzien gegenüber wie gewöhnliche Stärke verhielt, nicht verkleistert werden.[5]

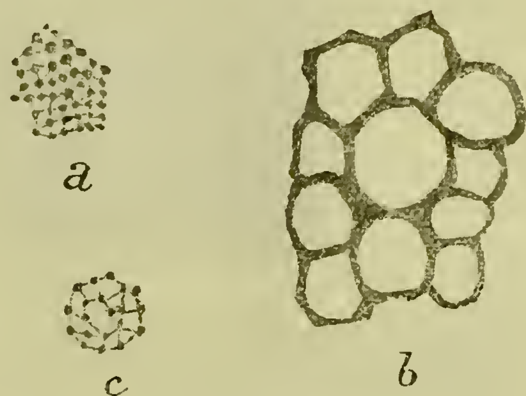
In zahlreichen anderen geronnenen oder quellbaren Gebilden wurden ferner bei mikroskopischer Untersuchung ähnliche Strukturen gefunden.[6] So z. B. bei Niederschlägen aus löslicher Stärke mit Alkohol, aus Kollodium mit Wasser, aus alkoholischen Lösungen von Harzen (Damar, Schellack) mit Wasser; ferner bei Sphärokristallen, die beim Eintrocknen von Lösungen des Inulins, verschiedener anorganischer Salze ($Na_2HPO_4 \cdot 12 H_2O$, Bleizucker, $CaCO_3$, Salmiak) entstanden; endlich bei Zellulosemembranen, und zwar bei unveränderten, natürlichen Fasern (Baumwolle und Flachs), bei Fasern, die mittels Kupferoxydammoniak aufgequollen waren und bei Zellulosehäutchen, die sich aus der Lösung in Kupferoxydammoniak abgeschieden hatten.

---

[1] „Untersuchungen über mikroskopische Schäume und das Protoplasma." Leipzig. 1892. — [2] Verh. des naturh.-med. Vereins zu Heidelberg. N. F. **5.** 28—41. 1892. — [3] Ebenda. **5.** 42—43. 1892. — [4] Ebenda. **5.** 89—102. 1893. — [5] Ebenda. **5.** 457—472. 1896. — [6] Ebenda. **5.** 230—292. 1894.

Wie weiterhin [1] gezeigt wurde, kann bei Gelatinegallerte der Bau nicht ohne weiteres beobachtet wurden, was BÜTSCHLI damit erklärt, daß die Gerüstwände zu dünn und nachgiebig sind und daß der Unterschied zwischen dem Lichtbrechungsvermögen der Wände und jenem des Kammerinhaltes zu gering ist. Durch verschiedene Mittel — Einwirkung von schwacher Chromsäure, Alkohol, Äther oder Xylol, — werden jedoch die Wände starrer und dichter, die Unterschiede der Brechungsexponenten größer, so daß nunmehr die äußerst feinschaumige Struktur zu erkennen ist. Es kann hieraus geschlossen werden, daß auch in den Gelen und quellbaren Substanzen, welche keine sichtbare Wabenstruktur zeigen, oder in welchen diese erst durch geeignete Mittel sichtbar wird, diese Struktur präformiert vorhanden ist.

W. B. HARDY [2] hat ferner in folgenden Gelen mittels des Mikroskops Strukturen auffinden können: Eiweiß, koaguliert durch Erhitzen, durch Sublimat, Kaliumbichromat, Rhodankalium; Hydrogel der Kieselsäure; Gelatine, gefällt durch Sublimat, Formaldehyd oder Ammoniumbichromat. Bei Eiweiß entstand stets ein offenes Netzwerk (Figur 11 *a*), dessen Maschen je nach der verwendeten Koagulationsmethode verschieden groß waren (ca. 0,5—1,5 μ). Bei Gelatine bildet sich ein geschlossenes Netz (Figur 11 *b*) falls ihre Konzentration größer ist als ca. 7 % und die Fixierung durch Alkohol oder Sublimat erfolgt war. Bei geringeren Konzentrationen oder längerer Einwirkung von überschüssigem Formaldehyd entsteht auch hier ein offenes Netzwerk (Figur 11 *c*) ähnlich wie bei Eiweiß. Der Durchmesser der einzelnen Zellen wurde je nach der Konzentration der Gelatine bei Fixierung durch gesättigte Sublimatlösung mit 2—7 μ ermittelt.



Figur 11.
a offenes Netzwerk von koaguliertem Eiweiß; *b* geschlossenes Netzwerk von Gelatine (10 %ig) mit Sublimat; *c* offenes Netzwerk von Gelatine (40 %ig) mit Sublimat. (Nach HARDY).

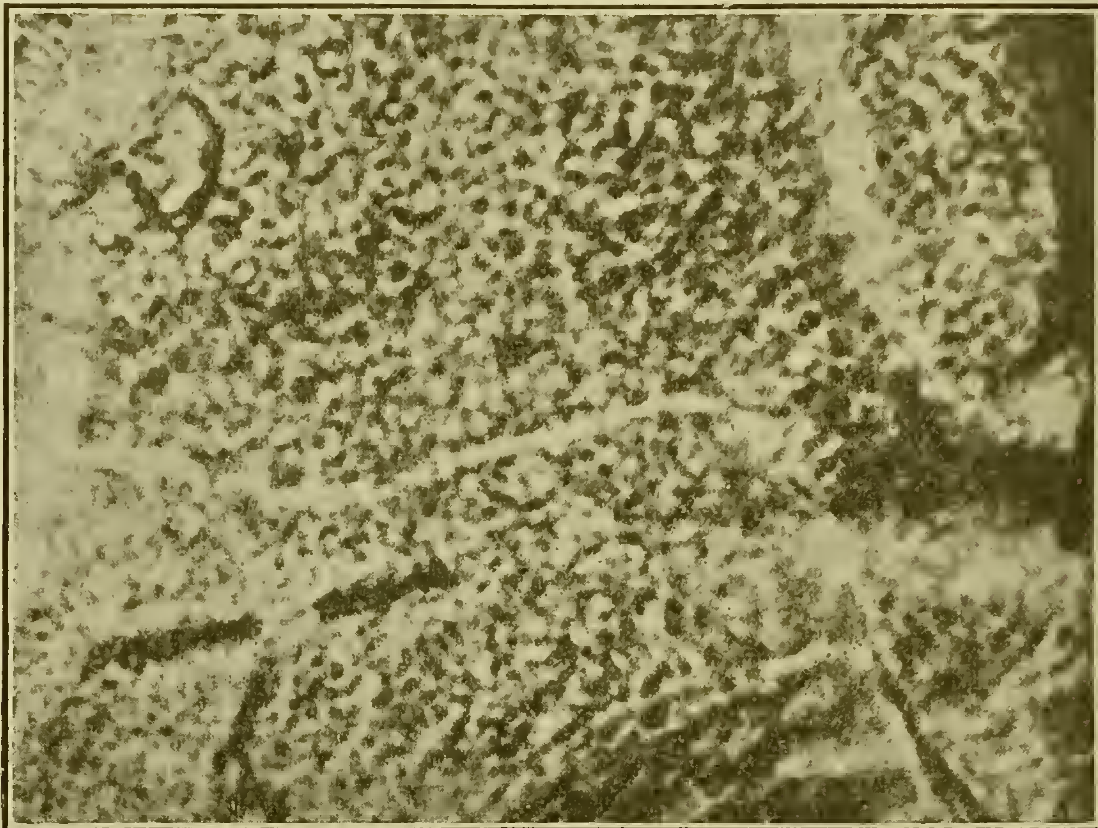
In einer weiteren ausführlichen Abhandlung zeigte O. BÜTSCHLI,[3] daß durch Ausfällung hergestellte Kieselsäuregallerte unter dem Mikroskop in allen Fällen eine feinwabige Hohlräumchenstruktur aufweist, die besonders deutlich in gewissen Stadien des Austrocknens hervortritt (Figur 12, p. 92) und auch beim Ausglühen erhalten bleibt. Ferner wurden ganz ähnliche Strukturen bei verschiedenen in der Natur vorkommenden amorphen Kieselsäuremassen entdeckt. So z. B. zeigt der Tabaschir, ein natürlich vorkommendes Kieselsäuregel, das sich in den Internodialhöhlen älterer Halme von Bambusa armedinacea findet, bei mikroskopischer Untersuchung ganz ähnliche Strukturen, wie die Kieselsäuregallerte, die durch Befeuchten des trockenen Materials mit Wasser oder Öl deutlich sichtbar werden. (Figur 13, p. 92.) Der Strukturcharakter ist im Kieselsäuregel und im Tabaschir wabenartig, das Wabenwerk ist teils ganz unregelmäßig gleichförmig ausgebildet, teils tritt eine ausgesprochene Neigung zu reihig-faseriger Anordnung hervor. Die Größenverhältnisse der Waben sind ziemlich verschieden und wurden bei verschiedenen Präparaten zu 0,9—1,5 μ ermittelt.

Auch die natürlichen Kieselsäurevorkommen mineralischer Natur zeigten analoge Mikrostruktur, so z. B. der Hydrophan, der Halbopal und Edelopal.

Auf Grund der gemachten Beobachtungen verwirft BÜTSCHLI die Mizellartheorie NÄGELIS (p. 89) in ihrer Anwendung zur Erklärung der Vorgänge im Kieselsäuregel. F. COHN [4] hatte diese Theorie auf den Tabaschir, J. M. VAN BEMMELEN (p. 89) in seinen früheren Arbeiten allgemein auf Hydrogele angewendet,

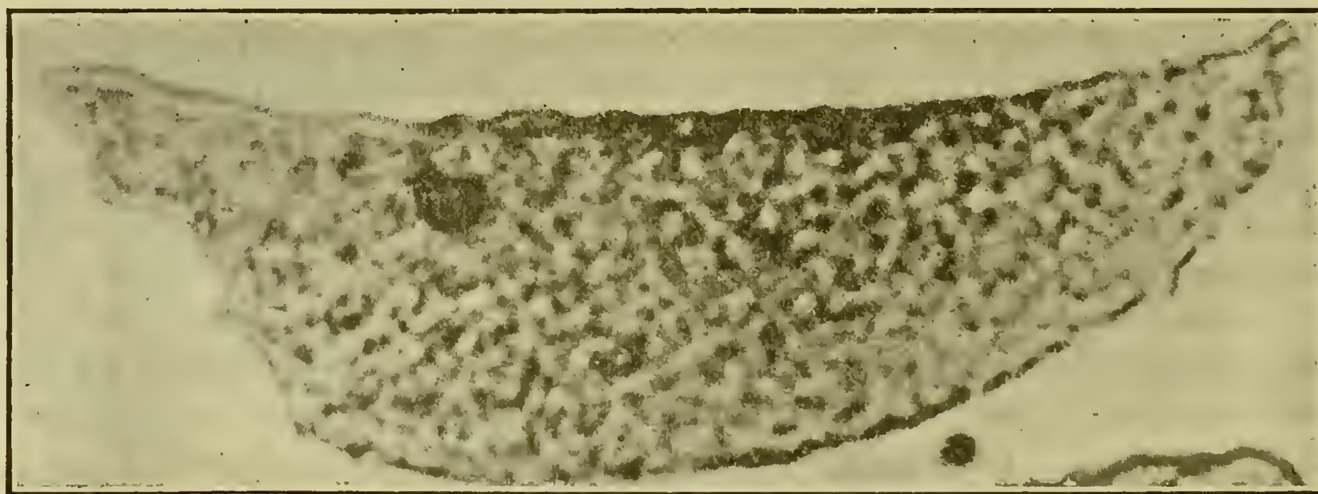
[1] „Über den Bau quellbarer Körper und die Bedingungen der Quellung." Göttingen. 1896. — [2] Journ. of Physiol. **24.** 158—210. 1899. — [3] Verh. d. Naturh.-Med. Vereins zu Heidelberg. N. F. **6.** 287—348. 1900. — [4] Beitr. z. Biol. d. Pflanzen. **4.** 365—407. 1887.

wobei beide Forscher von der Unmöglichkeit ausgingen, in diesen Gebilden sichtbare Hohlräume nachzuweisen und daher die molekular-hypothetische Theorie NÄGELIS, welche zunächst für organische, speziell organisierte Kolloide aufgestellt wurde, auch auf die anorganische Kieselsäuregallerte übertrugen. Die Grundidee dieser Theorie, daß das aufgenommene Wasser gewissermaßen molekular zwischen den



Figur 12.
Kieselgel von VAN BEMMELEN, mit Olivenöl schwach imbibiert, dünnes Bruchstück in Luft, Einstellung tief auf die untere Grenzfläche. Vergr. 1970. Wabenstruktur sehr schön hervortretend. (Nach O. BÜTSCHLI).

Molekülen oder Molekülgruppen eingelagert sei, wurde mit dem direkten Nachweis einer Mikrostruktur der Gallerten, deren Eigenart die Aufnahmefähigkeit für Wasser und andere Flüssigkeiten hinreichend erklärt, hinfällig. VAN BEMMELEN hat sich denn auch seinen späteren Arbeiten den Ansichten BÜTSCHLIS bezüglich des mikroskopischen Gefüges der Gele angeschlossen.



Figur 13.
Tabaschir, mit 2 Teilen Chloroform und 1 Teil Zedernöl imbibiert, dann eingetrocknet; kleiner, dünner Splitter, Vergr. 1970. Wabenstruktur sehr scharf und klar hervortretend. (Nach O. BÜTSCHLI).

W. PAULI[1] bezweifelt jedoch, wie bereits erwähnt wurde (vgl. p. 64), daß die Strukturen, welche nach dem Vorgange von BÜTSCHLI in Gelatinegallerte und quellbaren Substanzen durch Alkohol, Chromsäure usw. sichtbar gemacht werden,

[1] W. PAULI, Der kolloidale Zustand und die Vorgänge in der lebendigen Substanz. Braunschweig. 1902. p. 11; vergl. auch Naturw. Rundsch. **17.** Nr. 25, 26 und 27. 1902.

präformiert gewesen seien, denn eben die gebrauchten Zusätze bedingen Zustandsänderungen, Gerinnungen der Kolloide, so daß die ohne Zusatz unsichtbaren, nach Zusatz sichtbar gewordenen Wabenstrukturen erst der sekundär veränderten, entmischten Gallerte eigentümlich seien, wie ja solche Strukturen bei Gerinnungsschäumen und typischen Kolloidfällungen beobachtet wurden. Auch der Umstand, daß durch Alkohol erzeugte Strukturen beim Einbringen derselben in Wasser wieder verschwinden, bei neuerlicher Alkoholeinwirkung wieder hervortreten, beweise nicht die primäre Natur der Struktur, da die durch Alkohol in Gelatine erzeugte Veränderung ein reversibler Vorgang ist; die ungemein träge verlaufende und daher in endlicher Zeit kaum vollständig umkehrbare Zustandsänderung bedingt es, daß einmal hervorgebrachte Strukturen, welche nicht durch andere Vorgänge (Umschmelzen) völlig zerstört werden, in derselben Art erhalten bleiben und wiederkehren. Interessant ist ferner die Tatsache, daß Gelatine mit 0,3 $^0/_0$ iger Chromsäure die von BÜTSCHLI beschriebenen Strukturen gibt, sobald man jedoch der Chromsäure Harnstoff von 1,0 molekularer Konzentration zugesetzt hat, bleibt unter sonst gleichen Versuchsbedingungen infolge der die Koagulierung hemmenden Wirkung des Harnstoffes (vgl. p. 67) die Gallerte klar und bei noch so starker Vergrößerung homogen. — PAULI zieht hieraus den Schluß, daß nur echte Gerinnungen Mikrostrukturen zeigen; Gallerten und quellbare Gebilde seien nicht zweiphasige, sondern wahrscheinlich einphasige Systeme. —

Es kann vorderhand noch nicht als entschieden gelten, welche Auffassung — Homogenität oder Unstetigkeit der Gallerten — den Tatsachen entspricht. Selbst dann jedoch, wenn Gallerten als homogene Systeme anzusehen sein sollten, behalten die Forschungen über Zellenstrukturen für zahlreiche nicht gallertige koagulierte Niederschläge und Gele volle Geltung.

Das bisher erwähnte Tatsachenmaterial über die Mikrostruktur von amorphen Niederschlägen und Gelen erhielt durch eine große Reihe umfangreicher Experimentaluntersuchungen von G. QUINCKE eine wesentliche Erweiterung. Diese Arbeiten nahmen von der Untersuchung der Ausflockungserscheinungen trüber Medien [1] ihren Ausgang. Es zeigte sich, daß bei der Ausflockung durch Elektrolyte die Flocken an der Oberfläche eine ölartige, klebrige Flüssigkeit enthalten, an deren Grenzfläche mit dem Wasser eine merkliche Oberflächenspannung herrscht. Eine durch Elektrolyte gefällte Mastixtrübung oder eine solche von Schellack erwies sich bei mikroskopischer Untersuchung aus zelligen Schaummassen zusammengesetzt. Bei Kaolin zeigten sich mikroskopische Fäden einer ölartigen, klebrigen Flüssigkeit (wahrscheinlich Kieselsäure), an deren Oberfläche sich eine andere Flüssigkeit (lufthaltiges Kieselsäurehydrat) ausgebreitet hatte. Ähnliche zellige Schaummassen wurden bei Seifentrübung, Tusche, Eiweiß u. a. beobachtet.

Ferner [2] wurden die flüssigen Niederschläge, welche sich aus Lösungen von $CuCl_2$, $CoCl_2$, $NiCl_2$ und $FeCl_2$ mit Ferrocyankalium bilden, untersucht. Wie schon früher (p. 87) erwähnt wurde, entsteht hierbei zuerst ein flüssiges, ölartiges Produkt, das allmählich erstarrt. Während des flüssigen Zustandes bildet der Niederschlag Blasen oder Schaumzellen aus Wänden, welche sich unter verschiedenen Winkeln (120^0, 90^0 oder zwischen diesen) an früher vorhandene Schaumwände ansetzen. Geringe Mengen fremder Substanz ändern die Anordnung des Netzwerkes sowie auch die Viskosität und Erstarrungsgeschwindigkeit der ölartigen Flüssigkeit.

Ebenso bilden die Niederschläge von Calciumnitrat, Calciumchlorid und Calciumbicarbonat mit kohlensauren oder kaustischen Alkalien Schaumwände und Schaumzellen, auch Sphärokristalle, die aus radial angeordneten Schläuchen mit Querwänden oder radial aneinander gereihten Blasen bestehen; derartige Sphärokristalle sind Myelingebilde. Der Forscher weist darauf hin, daß diese Mikro-

[1] Verh. d. Heidelb. naturw.-med. Ver. N. F. 7. 97—104. 1901; Ann. Phys. (4) 7 57—96. 1902. — [2] Sitz. Ber. Akad. d. Wiss. Berlin. 858—875. 1901; Ann. Phys. (4) 7. 631—682, 701—744. 1902.

strukturen auch in der Natur auftreten dürften, wenn aus Eiweiß durch Abbau unter dem Einflusse der Luft Ammonkarbonat entsteht, das sodann mit verdünnten Lösungen von Kalksalzen zusammentritt. Derartige Gebilde dürften also beim Aufbau des Kalkgerüstes von Tieren und Pflanzen eine wichtige Rolle spielen.

Bei organischen Kolloiden [1] wie Leim, Eiweiß, Gerbsäure, Traganth, Agar usw. herrschen ähnliche Verhältnisse wie bei anorganischen. Bei ihrer Koagulation bildet sich eine wasserärmere, viskosere Lösung *A* und eine wasserreichere Lösung *B*, an deren gemeinsamer Oberfläche eine Grenzflächenspannung besteht, die sich mit dem Wassergehalt ändert. Unter dem Einflusse dieser Oberflächenspannung bildet die ölartige, wasserärmere Lösung *A* in der Lösung *B* Kugeln, hohle Blasen oder Schaumwände, die groß oder klein, sichtbar oder unsichtbar sein können. Die Wände sind besonders gut beim Eintrocknen zu erkennen, da sich hierbei Risse und Sprünge bilden. Auch bei diesen organischen Kolloiden, besonders bei Leim, Eiweiß, Tannin und Stärke bilden sich Sphärokristalle, welche den Myelinformen ähnlich sind und aus doppelbrechenden Schaumkammern bestehen.

Endlich wurden derartige Zellenbildungen bei Leimtannat,[2] in Gallerten und Lösungen von Eiweiß, Stärke und Leim [3] insbesondere bei Zusatz von Salzen gefunden. Kupferchromat, Eisenchromat, Silberchromat, AgCl, AgBr, AgJ bilden mit Leimlösung und Leimgallerte Schaumkammern, ebenso Stärke mit Kalksalzen, Leim und Eiweiß mit unlöslichen Eisensalzen und viele andere Kombinationen.

Bromsilberleim,[4] der aus Bromsilbergelatine durch Belichtung entsteht, zeigt kugelförmige Blasen oder kaum sichtbare Schaumwände; die „Körner" der gereiften Platte bestehen aus ölartigem Bromsilberleim. Hierzu sei bemerkt, daß die Kornvergröberung des Bromsilbers in der „gereiften" Platte von anderen Autoren (vgl. p. 56; ferner LÜPPO-CRAMER [5]) einer durch die Schutzwirkung der Gelatineschicht sehr verzögerten Ausflockung der Hydrosolteilchen zugeschrieben wird.

Es ergibt sich also hieraus, wie QUINCKE zusammenfassend gezeigt hat,[6] daß alle Kolloide F l o c k e n m i t K u g e l n, B l a s e n o d e r S c h a u m k a m m e r n durch Zusammenfließen der suspendierten Teile bilden. Die Flocken adhärieren aneinander, ihre Bildung nimmt mit abnehmendem Wassergehalte zu. Drei solcher Schaumwände stoßen häufig unter 120^0 aneinander; die flüssigen Schaumwände bestehen aus einer ölartigen Flüssigkeit, lassen sich daher zu langen Fäden ausziehen, ohne zu reißen. Die Schaumzellen nehmen durch Diffusion Wasser auf, wobei sich ihr Volumen vergrößert, ohne daß die Wände brechen. Beim Austrocknen entstehen Risse, welche im Innern zuweilen unter 120^0 zusammentreffen.

3. Gallerten und Membranen.

a) Gallerten.

Als Gallerten bezeichnet man gewisse aus wasserhaltigen kolloidalen Gelen bestehende Gebilde, welche durch eine eigentümliche, zwischen dem festen und dem flüssigen Zustande liegende Beschaffenheit gekennzeichnet sind. Außer einer bedeutenden inneren Reibung sowie einer deutlichen Verschiebungselastizität (vgl. ROHLOFF und SHINJO, p. 65) ist ihnen, wie schon mehrfach erwähnt wurde, die Fähigkeit eigentümlich, gelöste Stoffe ebenso oder beinahe so diffundieren zu lassen, als ob diese sich in reinem Wasser bewegen würde. Für kolloidale Lösungen sind sie jedoch mehr oder weniger undurchlässig (vgl. p. 12). Im äußeren Aussehen bieten die Gallerten vielfach den Eindruck vollkommener Homogenität, sie sind völlig klar und glasartig wasserhell.

---

[1] Ann. Phys. (4) **10.** 478—521, 673—703. 1903. — [2] Ann. Phys. (4) **11.** 54—95. 1903. — [3] Ann. Phys. (4) **11.** 449—488. 1903. — [4] Ann. Phys. (4) **11.** 1100—1120. 1903. — [5] Z. f. Chem. u. Ind. d. Koll. **1.** 165—166. 1907. — [6] Ann. Phys. (4) **12.** 1165—1168. 1903.

In den meisten Fällen stammen die Gallerten von organischen Kolloiden; es ist insbesondere bekannt, daß die aus leimgebenden tierischen Geweben stammenden Substanzen Leim, Gelatine und Hausenblase sowie die aus pflanzlichen Rohstoffen gewonnene Agar-Agarmasse befähigt sind, mit Wasser aufzuquellen, sich in der Wärme aufzulösen und beim Erkalten, falls der Gehalt an organischem Kolloid eine gewisse Grenze übersteigt, zu einer mehr oder minder zähen, elastischen Gallerte zu erstarren. Der reversible Vorgang des „Schmelzens" und „Erstarrens" derartiger organischer Gallerten wurde bereits an früherer Stelle p. 64) näher erörtert.

Auch anorganische Kolloide vermögen gallertartige Gele zu bilden; ein bekanntes Beispiel hierfür ist die Kieselsäuregallerte, die sich aus Wasserglaslösungen abscheidet. Daß ferner viele Metalloxydhydrate beim Ausfällen aus den entsprechenden Salzlösungen mittels Alkalien als gallertartige Hydrogele zur Abscheidung gelangen, ist allgemein bekannt.

Die besonderen Eigenschaften der Gallerten, vor allem ihre Fähigkeit, im gequollenen Zustande die Diffusion von Lösungen zu gestatten und auch die Reaktionsfähigkeit der ihnen beigemengten Stoffe nicht zu beeinflussen[1] sind für ihre vielseitige Verwendung maßgebend. Es sei hier nur auf die Herstellung der photographischen Trockenplatten sowie auf die der sog. Trockenelemente hingewiesen.

Nach den Vorstellungen, welche sich aus dem im vorigen Abschnitte über die Mikrostruktur von Gelen ergeben haben, müssen Gallerten vorderhand als zweiphasige Gebilde angesehen werden, deren zäherer Anteil aus einem mehr oder weniger festen Maschenwerk wabiger Zellen besteht, das von flüssiger Substanz durchdrungen ist. Schon F. GUTHRIE[2] hat die Gallerten als Aggregate kleiner Zellen bezeichnet, die aus einer festen elastischen Membran und einer das Innere ausfüllenden Flüssigkeit bestehen. Ähnliche Ansichten äußern O. LEHMANN,[3] G. QUINCKE, J. M. VAN BEMMELEN und andere. Für die Heterogenität spricht einerseits der von W. B. HARDY[4] (vgl. p. 63) und O. BÜTSCHLI[5] näher untersuchte Umstand, daß durch mechanisches Auspressen aus Gallerten Flüssigkeit entfernt werden kann, andererseits die Auffindung mikroskopischer Strukturen bei organischen und anorganischen Gallerten durch G. QUINCKE (vgl. p. 94).

Wie jedoch mehrfach erwähnt wurde, hält W. PAULI weder die Auspressungsversuche, noch die Mikrostrukturen für beweiskräftig und vertritt den Standpunkt, daß Gallerten sowie quellbare Gebilde einphasige Systeme seien, was seiner Ansicht nach der Umstand beweist, daß im optischen Verhalten von Leimgallerten beim Passieren des Erstarrungs- und Schmelzpunktes mit Hilfe von refraktometrischen oder Interferenzmethoden keinerlei optische Unstetigkeit gefunden werden konnte.[6]

Die Annahme einer schwammigen Natur der Gallerten bietet übrigens eine zwanglose Erklärung für den bereits mehrfach besprochenen Umstand, daß in ihnen die Diffusion von Salzen beinahe ebenso rasch erfolgt, wie in Wasser.

b) Niederschläge in Gallerten.

Besondere Eigentümlichkeiten zeigen unlösliche Niederschläge anorganischer Verbindungen, welche man in Gallerten entstehen läßt. R. E. LIESEGANG[7] hat

[1] Vgl. hierüber NERNST, Theoretische Chemie. 5. Aufl. p. 420. — [2] Phil. Mag. (4) **49.** 1875; (5) **1. 2.** 1876; vgl. auch LEHMANN, Molekularphysik. I. 525, 555. — [3] „Flüssige Kristalle." Leipzig. 1904. p. 213. — [4] Proc. Roy. Soc. London. **66.** 95—109. 1899. — [5] „Über den Bau quellbarer Körper." Göttingen. 1896. p. 22—27. — [6] „Beziehungen der Kolloidchemie zur Physiologie." Leipzig. 1906. p. 15. — [7] R. E. Liesegang, „Über chemische Reaktionen in Gallerten." Düsseldorf. 1898.

zunächst Gelatinegallerte, welche eine bestimmte Menge eines Salzes (z. B. Silbernitrat) enthielt, in kleine Röhrchen gefüllt und diese erstarrte Gallerte in Lösungen von Salzen eingesetzt, die mit dem zuerst verwendeten Salz unlösliche Niederschläge geben (z. B. Ammoniumbichromat). Es zeigte sich, daß beim Hineindiffundieren der zweiten Lösung der sich bildende Niederschlag nicht gleichmäßig die Gallerte erfüllt, sondern sich in Schichten ablagert, welche in gesetzmäßiger Weise in ganz bestimmten Abständen auftreten, die mit der Höhe des Rohres wachsen und von der Konzentration der Gelatine und der diffundierenden Salzlösung abhängen. (Vgl. die schematische Figur 14.) Die Zwischenräume der Schichten sind klar und frei von Niederschlag und Salz. Wurde ferner auf eine Glasplatte, welche mit ammoniumbichromathaltiger Gelatine überzogen war, ein Tropfen Silbernitrat gesetzt, so entstanden Schichten von Silberchromat als konzentrische Kreise. Ähnliche Strukturen wurden bei der Entstehung von Bleichromat, Bleijodid, Bleihyposulfit usw. in Gelatinegallerte beobachtet.



Figur 14. Schematische Darstellung d. Schichtenbildung in Gallerten.

J. Hausmann[1] verfolgte diese Beobachtung weiter und erhielt bei einer ganzen Reihe anorganischer Verbindungen (Silberrhodanid, Silberorthophosphat, Quecksilberjodür, Bleisulfid, Nickelsulfid und vielen anderen) in Gelatine Strukturen, er konnte weiter auch in Agargallerte und Stärkekleister ähnliche, wenn auch nicht so regelmäßige Bildungen beobachten.

Zur Erklärung dieser Erscheinung stellte Ostwald[2] folgende Hypothese auf: „Bei der Diffusion des Silbers zum Chromat bildet sich zunächst eine in bezug auf Silberchromat übersättigte Lösung, deren Konzentration in gleichen Entfernungen vom Tropfen (bei Liesegangs Plattenversuch) immer gleich bleibt. Es wird also auch der Zustand, in welchem die metastabile Übersättigung in die labile übergeht, gleichzeitig in einem Kreise erreicht, in einem solchen beginnt das Ausfallen des schwerlöslichen Salzes und das überschüssige Salz geht aus der Lösung heraus, während gleichzeitig das lösliche Bichromat verbraucht ist. Erst ein Stück weiter findet das weiter diffundierende Silber wieder genug Chromat, um in den labilen Übersättigungszustand zu gelangen und der Vorgang wiederholt sich. Daß die Linien nach außen breiter werden, erklärt sich aus der Verdünnung der Silberlösung bei fortschreitender Diffusion."

H. W. Morse und G. W. Pierce,[3] welche die Übersättigungserscheinungen in Gelatine theoretisch behandelten, stellten das Gesetz auf, daß zwischen der Entfernung x der Röhrenstellen, an denen der Niederschlag zur Ausscheidung gelangt, vom unteren Ende der Röhre an gerechnet und der Zeit, nach welcher er sich zu bilden beginnt, also der Diffusionszeit t die Beziehung:

$$x = k\sqrt{t}$$

bestehen muß, wobei k konstant ist, sofern das sogenannte metastabile Löslichkeitsprodukt, welches die metastabile Grenze definiert, konstant ist. Wie nun durch Kombination von verschiedenen Versuchen gezeigt wurde, trifft diese Gesetzmäßigkeit tatsächlich zu.

J. Hausmann[4] stellte zur Auffindung einer Beziehung der Geschwindigkeit der Niederschlagsbildung zur Wanderungsgeschwindigkeit der reagierenden Salze eine Reihe von Versuchen mit verschiedenen Salzkonzentrationen an und fand, daß die Steighöhe des Niederschlages und daher die Reaktionsgeschwindigkeit nur von dem in die Gelatine diffundierenden Ion abhängt, welches in den Niederschlag eintritt, hingegen unabhängig vom Kation bzw. Anion ist, mit welchem

[1] Z. anorg. Ch. **40.** 110—145. 1904. — [2] Z. phys. Ch. **23.** 365. 1897. — [3] Z. phys. Ch. **45.** 589—607. 1903. — [4] l. c.

dasselbe verbunden ist. Da nur die Diffusionsgeschwindigkeiten der Ionen in Betracht kommen können, folgt hieraus, daß die Niederschlagshöhe nur von der Wanderungsgeschwindigkeit des in den Niederschlag eintretenden Ions abhängt. Diese Gesetzmäßigkeit ergab sich besonders bei Versuchen mit AgCl, AgBr und AgJ, die Steighöhen stimmten genau mit den Wanderungsgeschwindigkeiten des Chlor-, Brom- und Jodions überein. Es ergibt sich hieraus eine Beziehung zwischen der Niederschlagshöhe (einer Reaktionsgeschwindigkeit) und der Wanderungsgeschwindigkeit des den Niederschlag bildenden Ions.

Wie neuerdings H. Bechhold[1] gefunden hat, spielt jedoch auch das bei derartigen Reaktionen entstehende lösliche Salz eine wesentliche Rolle. Silberchromat ist in Ammoniumbichromat löslich, ein Zusatz anderer Ammoniumsalze befördert die Löslichkeit. Bringt man daher auf Ammoniumchromatgelatine einen Tropfen Silbernitrat, so fällt an der betreffenden Stelle unlösliches Silberchromat aus; das entstehende Ammoniumnitrat diffundiert nach außen und macht die nächste Zone leichter löslich für Silberchromat. Das Silbernitrat diffundiert nach, passiert diese Zone bis dahin, wo die Gelatine so arm an Ammoniumnitrat ist, daß wieder Silberchromat ausfällt. So verläuft der Vorgang weiter, bis kein Silbernitrat mehr nachdiffundiert; der Abstand der Ringe muß immer größer werden, da die Konzentration der Silberlösung nach außen ständig abnimmt. Außerdem soll auch die Schutzwirkung der Gelatine bei dem Vorgange eine wichtige Rolle spielen.

Weitere über diesen Gegenstand von H. Bechhold und J. Ziegler[2] angestellte Untersuchungen sind geeignet, aus dem Mechanismus der Bildung derartiger Niederschläge in Gallerte Schlüsse auf die Konstitution der Gallerten selbst zu ziehen, welche die bisher hierüber bestehenden Ansichten in gewisser Hinsicht bestätigen. Läßt man nämlich in einer Gelatinegallerte Lösungen solcher Salze gegeneinander diffundieren, welche sonst beim Zusammentreffen Niederschläge bilden (z. B. $AgNO_3$ und NaCl, $Pb(NO_3)_2$ und NaCl, $MgSO_4$ und $BaCl_2$ und andere), so zeigt sich zunächst folgendes. Es entsteht innerhalb der Gallerte eine dünne Niederschlagsmembran, die sich hinsichtlich ihrer Durchlässigkeit für die beiden Salzlösungen, aus denen sie entstanden war, verschieden verhält. Sie läßt die Salzlösung mit höherem osmotischen Druck weiter diffundieren und wächst hierbei nach der Richtung der Lösung mit geringerem osmotischen Druck. Besitzen jedoch die beiderseits diffundierenden Salzlösungen gleichen osmotischen Druck, so hindert die entstandene Membran, selbst wenn sie noch so dünn ist, die Diffusion der Lösungen nach jeder Richtung, ist also für dieselben undurchlässig. Wird nun diese Gallerte, welche die Niederschlagsmembran enthält, umgeschmolzen, so ist sie hierauf wieder für beide Salzlösungen, auch für jene mit niedrigerem osmotischen Druck durchlässig.

Da nun die Gelatine selbst durch die entstehende Niederschlagsmembran nicht verdrängt wurde, sondern teilweise zwischen den Teilchen des Niederschlages vorhanden bleibt, so müssen diese Anteile der Gallerte für Elektrolyte unpassierbar sein. Dies führt zu der Vorstellung, daß die Gallerte aus zwei verschiedenen Anteilen besteht: aus wasserärmeren, für Lösungen undurchlässigem Kolloid, in welchem Wege von wasserreicherer Gelatinelösung vorhanden sind, welche die Diffusion von Salzlösungen gestatten. Diese Wege sind es, welche durch entstehende Niederschläge verlegt werden, so daß hierauf die weitere Diffusion der Lösungen gehindert ist.

Die Vorstellung, welche dieser Annahme zugrunde liegt, daß die Gallerten nicht kontinuierlich zusammenhängende Gebilde sind, sondern aus zwei physikalisch verschiedenen Anteilen bestehen, stimmt, wie leicht ersichtlich, völlig mit den bereits bekannten Annahmen (vgl. p. 90) über die Konstitution der Gallerten überein.

---

[1] Z. phys. Ch. **52**. 185—199. 1905. — [2] Ann. Phys. (4) **20**. 900—918. 1906.

Nicht uninteressant sind schließlich einige Beobachtungen, welche neuerdings R. E. LIESEGANG[1] über die Schichtenbildung in Gallerten gemacht hat. Nicht nur amorphe Niederschläge ordnen sich in derartigen Strukturen an, auch Kristalle von Kaliumbichromat, welche in Gallerten durch langsames Trocknen erhalten wurden, reihen sich in parallelen Linien. — Silberchromatschichten, die auf oben besprochene Weise in Gallerten entstehen, zeigen insofern gewisse Merkwürdigkeiten, als bereits vorhandene ältere Schichten nicht immer als Keime für neu sich abscheidendes Silberchromat wirken, sondern daß sich Schichten des letzteren unabhängig von den bereits bestehenden bilden. Diese Tatsache steht in gewisser Hinsicht mit den oben gegebenen Erklärungen der Strukturbildung (p. 96) im Widerspruch.

c) Membranen.

Nach den ausführlichen Darlegungen von H. ZANGGER[2] sind Membranen schichtenförmig ausgedehnte, feste Kolloide, für deren Beeinflußbarkeit durch Elektrolyte, Kristalloide, Kolloide, Temperatur und andere Einwirkungen die Gesetze des Kolloidalzustandes maßgebend sind.

Sie können aus kolloidalen Lösungen ohne Änderung der äußeren Bedingungen (wie Elektrolytenzusatz, Temperatur usw.) lediglich durch Oberflächenkräfte und durch Zeitwirkung entstehen. Hierauf deuten zum Beispiel die bereits erwähnten Fällungsvorgänge durch Schütteln kolloidaler Lösungen (vgl. p. 75). Sie schieben sich zunächst gewissermassen als Trennungsschichten an Oberflächen ein, werden im Laufe der Zeit in der Mutterflüssigkeit unlöslich und nähern sich in bezug auf Zähigkeit, Elastizität und Sprödigkeit dem festen Zustand. Durch Flüssigkeiten, diffundierende Stoffe, äußere Einflüsse und dergl. ändern sich die Membranen im allgemeinen gemäß ihrer kolloidalen Natur.

Die besondere Wichtigkeit der Membranen liegt in ihrem Verhalten als trennende Schicht zwischen verschiedenen Flüssigkeitssystemen, da sie infolge ihrer bestimmten Stoffeigentümlichkeiten (die an ihre kolloidale Natur gebunden sind), die Beziehungen zwischen den Medien, welche sich durch sie hindurch berühren, in gesetzmässiger Weise beeinflussen.

Daß die Erkenntnis des Verhaltens, Aufbaues und der Eigenschaften von Membranen, welche gegenwärtig noch wenig gefördert ist, für das Gesamtgebiet des biologischen Wissens von der höchsten Bedeutung ist, kann leicht eingesehen werden. Denn da Membranen die Zellen und Organe des tierischen und pflanzlichen Körpers voneinander abgrenzen, beherrschen sie die Diffusion jener Substanzen, welche in die Zellen gelangen und damit den gesamten Stoffaustausch des Organismus. Die normale typische Permeabilität der Membranen ist demnach Voraussetzung der normalen Lebensfunktionen, dauernd veränderte Permeabilität der Membranen bedingt hingegen pathologischen Stoffwechsel.

Die Existenzbedingungen, Veränderungen und physikalischen Eigenschaften der festen, organischen Membranen sind zur Zeit noch so wenig sichergestellt, daß diese kurzen Andeutungen genügen müssen, um zu zeigen, welche Wichtigkeit das Eindringen in dieses Sondergebiet für die biologischen Wissenschaften beansprucht.

4. Die Quellungserscheinungen.

Die Kolloide und zwar insbesondere die Hydrogele und die organisierten Bestandteile des Tier- und Pflanzenkörpers zeigen gegenüber Flüssigkeiten, unter denen praktisch am meisten das Wasser in Betracht kommt, ein besonderes Ab-

---

[1] Z. anorg. Ch. **48**. 365—366; Z. phys. Ch. **59**. 444—447. 1907. — [2] Vierteljahrsschr. d. Naturf. Ges. Zürich. **51**. 432—440. 1906; diesen Ausführungen wurde hier gefolgt.

sorptionsvermögen, welches man unter dem gemeinsamen Begriff der Quellung zusammenfaßt. Obgleich dieses Verhalten zu den später zu erörternden Absorptionserscheinungen zu rechnen ist, rechtfertigt sich seiner hervorragenden praktischen Wichtigkeit wegen eine gesonderte Behandlung. Das nähere Studium dieser Erscheinungen scheint von hervorragender Wichtigkeit zu sein, sowohl für die Erkenntnis physiologischer Vorgänge, als auch für die Industrien, welche mit quellbaren Körpern zu tun haben, z. B. die Textilindustrie, die Gerberei, Leimfabrikation, Photographie und Reproduktionsverfahren, Stärke- und Dextrinfabrikation, Sprengstoffindustrie, Kunstseidefabrikation, Brotbereitung usw.

Pouillet[1] zeigte im Jahre 1822, daß die Benetzung poröser Körper mit namhafter Wärmeentwickelung verbunden ist, woraus auf eine Kompression zu schließen ist. Wilhelmy[2] glaubte bei einer Untersuchung über die Kapillarkonstanten einer großen Anzahl von Flüssigkeiten gefunden zu haben, daß auf Glasoberflächen erhebliche Mengen von Flüssigkeiten kondensiert würden. Röntgen[3] fand diese Annahme bei Wiederholung der Versuche mit Gipsplatten und Alkohol nicht bestätigt. Eine völlige Aufklärung dieser Differenz steht noch aus. Volkmann[4] kommt ebenfalls zu der Annahme einer an der Wand fest adhärierenden Flüssigkeitsschicht. Über den Begriff und die Gesetze der Quellung gibt Hofmeister[5] folgende Darlegungen, welche ihrer grundlegenden Bedeutung wegen in extenso angeführt werden mögen.

Unter Quellung oder Imbibition versteht man gewöhnlich die Aufnahme von Flüssigkeit seitens eines festen Körpers, ohne daß eine „chemische“ Veränderung, darunter verstanden eine solche nach bestimmten, konstanten Gewichtsverhältnissen, trotz verschiedener äußerer Bedingungen,[6] eintritt. Sie geht stets mit einer Gewichtsvermehrung, in den meisten Fällen, wenn nicht immer, auch mit einer Volumvergrößerung des festen Körpers einher. Für gewöhnlich faßt man unter der Quellung oder Imbibition drei verschiedene Vorgänge zusammen, welche, wenn sie gleich sehr oft nebeneinander zur Geltung kommen, doch streng auseinander zu halten sind. Es sind die folgenden:

1. Eine poröse Masse nimmt in vorgebildete, nach außen offene (daher meist mit Luft gefüllte) Hohlräume ohne Formveränderung Flüssigkeit auf: kapillare Imbibition (Fick); so z. B. Bimsstein.

2. Eine poröse Masse nimmt in vorgebildete, abgeschlossene, mit löslichen Stoffen der Flüssigkeit gefüllte Hohlräume durch Endosmose Flüssigkeit auf: Imbibition durch Endosmose. Diese Form von Imbibition läßt sich bei allen pflanzlichen und tierischen Geweben nachweisen, welche sich aus mit durchlässigen Membranen abgeschlossenen Elementen (Pflanzenzellen, Muskelschläuchen usw.) zusammensetzen. Die Volumvergrößerung des einzelnen sich imbibierenden Elementes, z. B. einer Zelle ist dabei jener zu vergleichen, welche eine mit Salzlösung gefüllte verschlossene Tierblase beim Einbringen in reines Wasser erfährt.

3. Eine homogene porenfreie Masse nimmt unter Volumvergrößerung Flüssigkeit auf: molekulare Imbibition (Fick). Hierher gehören die meisten schlechtweg als Quellung bezeichneten Vorgänge, soweit sie nicht pflanzliche oder tierische Gewebe, sondern chemische Stoffe betreffen, als Quellung des Leimes, pflanzlicher und tierischer Schleimarten usw.

---

[1] Ann. de chim. et de phys. **20.** 141. 1822. Weitere Literatur bei Emslander und Freundlich, Ztschr. f. physik. Chem. **49.** 3, 324. — [2] Ann. d. Phys. (2) **119.** 121, 122. 1862. — [3] Ann. d. Phys. (3) **3.** 321. 1878. — [4] Ann. d. Phys. (3) **11.** 177. 1880. — [5] Arch. f. experiment. Pathol. u. Pharmakol. **27.** 395—413. 1890. — [6] Über exakte Definition der chemischen Verbindung vgl. Ostwald, Grundriß der allgem. Chemie. 3. Aufl. p. 374.

(Ob sich diese drei Gruppen von Erscheinungen wirklich so streng auseinander halten lassen wie HOFMEISTER will, erscheint noch zweifelhaft. Schon der scheinbar einfachste Fall unter 1 ist, wie das Auftreten der POUILLETschen Wärme und neuere Studien von SPRING beweisen, eine komplizierte Erscheinung. Die Fälle unter 2 und 3 gehen unter Annahme der BÜTSCHLIschen Wabentheorie ineinander über.)

Beim Einbringen pflanzlicher oder tierischer Gewebe können alle drei Formen der Imbibition nebeneinander auftreten. Ein Muskel, der in destilliertes Wasser gebracht wird, nimmt einmal durch kapillare Imbibition Wasser in die Räume zwischen den Muskelfasern auf; auch die einzelnen histologischen Elemente, als Sarkolemen, Kapillarwände, dürften eine Quellung durch molekulare Wasseraufnahme erfahren. Der Hauptanteil aber an der gesamten Volumzunahme des gequollenen Muskels fällt auf die durch Endosmose eingetretene Vermehrung des Inhalts der Muskelschläuche.

Von diesen drei Formen der Imbibition ist die kapillare auf die Gesetze der Oberflächenspannung, die endosmotische auf die Gesetze der Osmose zurückzuführen. Die molekulare Quellung ist ein Vorgang eigener Art, der in die große und wichtige Klasse der Adsorptionserscheinungen gehört.

Für die echte Quellung, die molekulare Imbibition FICKS, insbesondere für das Verhalten quellbarer Stoffe gegen Wasser gelten nachstehende Sätze, welche mutatis mutandis auch für andere Lösungsmittel Gültigkeit haben dürften:

1. Ein quellungsfähiger Körper nimmt, in Wasser gebracht, eine endliche Menge desselben bis zu einer nicht zu übersteigenden Grenze, dem Quellungsmaximum, auf (C. LUDWIG).
2. Das Quellungsmaximum ist abhängig von der chemischen Natur des Körpers sowohl, als auch der Flüssigkeit, von der Kohäsion und Elastizität des quellbaren Körpers, von der Temperatur und von der inneren Reibung der Flüssigkeit (C. LUDWIG).
3. Das Brechungsvermögen eines in Quellung befindlichen Körpers nimmt von außen nach innen nach einem parabolischen Gesetz zu. (L. MATHIESSEN, A. SCHWARZ.) (Wir werden weiterhin sehen, daß hier kein parabolisches Gesetz vorliegt, sondern, daß diese Darstellung der Versuchsergebnisse eine rein empirische ist.)
4. Das Volumen des gequollenen Körpers ist kleiner als die Summe seines ursprünglichen Volumens und das der aufgenommenen Flüssigkeit. Die Quellung ist daher im ganzen mit einer Volumverminderung verknüpft (G. QUINCKE).
5. Die Quellung ist regelmäßig von Wärmeentwickelung begleitet (DUVERNOY, E. WIEDEMANN und LÜDEKING).

Soweit HOFMEISTER. Hinzuzufügen ist noch folgendes:

6. Aus den beiden vorhergehenden Sätzen folgt, daß das Quellungsgleichgewicht durch Wärme mehr oder weniger gehindert, durch Kälte und durch Druck befördert wird (KÖRNER).[1]
7. Die Quellung und ihr Gegenteil, die Schrumpfung, hängen augenscheinlich mit der Oberflächenspannung zwischen dem quellenden bzw. schrumpfenden Körper und der umgebenden Flüssigkeit oder Lösung zusammen. Bei verminderter Oberflächenspannung wird sich die Berührungsfläche zwischen beiden vergrößern, d. h. es wird Quellung eintreten, nach 4. unter gleichzeitiger Volumenverminderung des ganzen

[1] Jahresber. der deutschen Gerberschule. 1899—1900. Freiberg. p. 5 ff.

Systems und umgekehrt. Für die dabei auftretenden Adsorptionserscheinungen gilt nach J. J. THOMSON [1] folgende Beziehung:

8. Verringert ein gelöster Stoff die Oberflächenspannung an der Grenzfläche, so vermehrt sich seine Konzentration daselbst, er wird adsorbiert; vermehrt ein gelöster Stoff die Oberflächenspannung von der Grenzfläche, so wird seine Konzentration daselbst geringer.

Das die Imbitition durch Endosmose (s. p. 99) betreffende Gesetz wurde von G. QUINCKE [2] für Eiweiß, Knorpel und tierische Membranen sowohl durch direkte Beobachtungen im Dilatometer als auch durch Bestimmungen des spez. Gew. vor und nach der Quellung festgestellt. So wurde die Dichte des Rippenknorpels vom Kalbe zu 1,0892 bestimmt, während die berechnete 1,0826 betrug. Der Grad der Volumabnahme steht bei verschiedenen Substanzen nicht in einfachem Verhältnis zu der Menge der aufgesaugten Flüssigkeit. CH. LÜDEKING [3] untersuchte ebenfalls nach der Methode der Dichtebestimmung die Volumenkontraktion von Gelatinegallerte. Er fand für

	D gefunden	D' berechnet	$D - D'$	$\frac{D}{D'}$
50 % Gelatine	1,242	1,206	0,036	1,02985
25 % „	1,135	1,103	0,032	1,02901
10 % „	1,069	1,0412	0,0278	1,02669.

Man ersieht, daß mit abnehmender Gelatinekonzentration, d. h. mit zunehmender Quellung die Volumkontraktion geringer wird. Unter der Annahme, daß bei diesem Prozeß nur das Wasser kondensiert wird, berechnet LÜDEKING für die 50 %ige Gelatine den Raum von 1 g Wasser zu 0,90201 ccm, für die 25 %ige zu 0,93748 ccm und für 10 %ige zu 0,96069. Das spez. Gew. gequollener Gelatine wird also mit zunehmender Trocknung sinken. So ergab eine 50 %ige Gallerte nach der Zeit:

	$t = 0$	24 St.	32 St.	36 St.
Die Werte	1,766	1,740	1,734	1,724.

Zur Demonstration der Volumverminderung bei der Quellung gibt W. PAULI [4] ein einfaches Experiment an. Man bringt in den Hals eines mit einem bis auf den Boden reichenden Steigrohr versehenen Glaskolbens, der zur Hälfte mit Wasser gefüllt ist, eine Tüte mit Traganthgummi, erzeugt hierauf durch Einblasen von Luft einen Überdruck und läßt durch Klopfen auf den Flaschenhals das Traganthpulver in das Wasser fallen. Während im Kolben eine steife Gallerte entsteht, sinkt die Wassersäule des Steigrohres rapid. Bequemer noch würde ein verkürztes VICTOR MEYERsches Gefäß zur Dampfdichtebestimmung mit angesetztem Wassermanometer oder ein SCHEIBLERscher Kohlensäurebestimmungsapparat [5] sein.

Es sei an dieser Stelle auf die analoge Erscheinung bei der Auflösung von Elektrolyten in Wasser hingewiesen, die sogenannte Elektrostriktion des Wassers, wobei bekanntlich im Gegensatz zu Nichtelektrolyten Volumverminderung eintritt. [6] Sie wird teilweise auf die elektrostatische Wirkung der Ionenladungen, teilweise auf eine Wasseranlagerung an die Ionen zurückgeführt. Auch die Frage der Konstitution bzw. Polymerisierung des Wassers wird damit in Zusammenhang gebracht.

---

[1] Applications of dynamics to physics and chemistry. p. 191. EMSLANDER u. FREUNDLICH, Ztschr. f. physik. Chem. **49.** 317. — [2] PFLÜGERS Archiv. **3.** 332. — [3] Ann. Phys. (3) **35.** 552—557. 1888. — [4] Ergebnisse der Physiologie. 3. Jahrg. 1. Abt. 161. — [5] FRESENIUS, Anleitung zur quantitat. Analyse. 6. Aufl. 1. Bd. p. 452. — [6] ROLOFF, Die Theorie der elektrolytischen Dissoziation. Berlin. 1902. p. 60.

E. Wiedemann und C. Lüdeking[1] untersuchten auch die Geschwindigkeit der Quellung bei verschiedenen Temperaturen und fanden für die von einem Gramm Gelatine in gleichen Zeiten aufgenommene Wassermenge bei verschiedenen Temperaturen folgende Werte:

Temperatur	1^0	$3-4^0$	9^0	20^0	30^0
Wasser . .	2,43	2,2	3,48	6,28	9,48

Hierzu ist jedoch zu bemerken, daß sich dieses Resultat nur auf die Aufnahmegeschwindigkeit, nicht auf die im ganzen aufnehmbare Menge beziehen kann, welche nach dem oben angeführten Gesetze bei höherer Temperatur geringer sein muß. Die Erhöhung der Geschwindigkeit ist augenscheinlich auf die verminderte innere Reibung des Wassers zurückzuführen.

F. Hofmeister[2] stellte zuerst quantitative Untersuchungen über den Verlauf der Quellung in gegossenen Platten von Leim und Agar an. Um Störungen durch ungleiche Elastizitätsverhältnisse auszuschließen, machte er die Platten möglichst dünn (weniger als 0,5 mm) und bestimmte das Quellungsmaximum nach 2000 bis 3000 Minuten. Für den zeitlichen Verlauf der Quellung gibt er folgende Gleichung:

$$W = P\left(1 - \frac{1}{1 + \frac{c}{d}t}\right),$$

worin bedeuten: W die von einem Gewichtsteil trockner Substanz aufgenommene Menge Wasser, t die Zeit in Minuten, P die maximale von der Gewichtseinheit aufnehmbare Wassermenge, c eine Konstante, d den Dickendurchmesser der Platte in maximal gequollenem Zustand in mm. Die Gleichung stellt, wie sich durch Vergleichung mit allgemeiner Kegelschnittsgleichung und Koordinatentransformation ergibt, eine Hyperbel dar. Die Geschwindigkeit des Vorganges ergibt sich durch differenzieren der Wassermenge nach der Zeit:

$$v = \frac{dW}{dt} = \frac{(P - W)\frac{c}{d}}{1 + \frac{c}{d}t}.$$

Folgendes (Figur 15) ist eins der erhaltenen Kurvenbilder bei einem Versuch mit einer Agarplatte; Trockengewicht 0,0322, $d = 0,764$, $P = 6,1977$, $\frac{c}{d} = 0,14$.

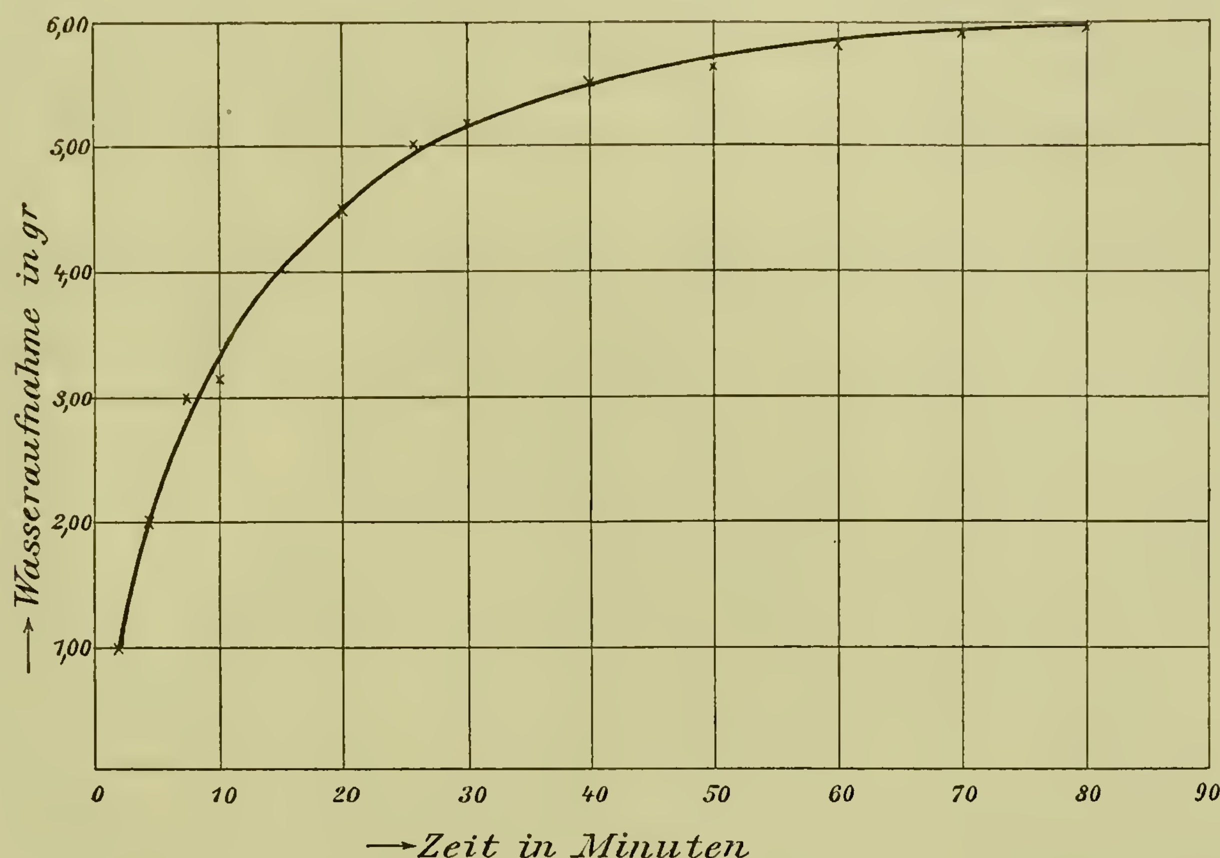
Der Autor weist noch auf die Bedeutung der erhaltenen Resultate für physiologische Vorgänge hin, so z. B. für die zerstörende Wirkung reinen Wassers auf mikroskopische Organismen und Zellen, z. B. rote Blutkörperchen; ferner für osmotische Vorgänge, wobei die Membran für die durchtretende Flüssigkeit quellbar sein muß. Ganz besonders wesentlich ist dabei die Dicke der Wände für die Zeit, in welcher das Maximum der Quellung erreicht wird, was z. B. bei den roten Blutkörperchen ($d = 0,002$ mm) schon nach ca. 1 Minute eintritt.

In einer zweiten Arbeit[3] untersucht derselbe Forscher die Beteiligung gelöster Stoffe an Quellungsvorgängen, die schon teilweise in das Gebiet der später abgehandelten Adsorptionsvorgänge fällt. Angewandt wurden etwas

---

[1] Ann. Phys. (3) **25**. 145—153. 1885. — [2] Archiv für experiment. Pathol. u. Pharmakol **27**. 395—413. 1890. — [3] Archiv für experiment. Patholog. u. Pharmakol. **28**. 210—238. 1891.

dickere Leimscheiben, bei denen die Bestimmung des Quellmaximums schon nicht mehr möglich war. Diese wurden in Lösungen verschiedener Salze und neutraler organischer Körper von 4—$^1/_2$ normaler Molenkonzentration quellen gelassen. Die erhaltenen Quellungskurven waren von ähnlichem Typus wie vorher bei reinem Wasser. Es ergab sich ein bedeutender Einfluß der Natur des Salzes. Die Quellungsresultate gingen bei verschiedenen Salzen bei gleicher



Figur 15.

Molenkonzentration bis um das fünffache auseinander. Hofmeister führt dies auf das verschiedene „Wasseranziehungsvermögen" der Salze zurück. Ordnet man die verschiedenen Substanzen nach ihrer Fähigkeit die Quellung zu begünstigen, so erhält man folgende Reihe:

Natriumsulfat, Natriumtartrat, Natriumcitrat,
Natriumacetat, (Alkohol, Trauben- und Rohrzucker),
(Wasser),
Chloride des Kalium, Natrium, Ammonium,
Natriumchlorat, Natriumnitrat, Bromnatrium.

Einige weitere Versuchsreihen betrafen die Feststellung des bei der Quellung aufgenommenen Wassers und gelöster Substanz. Bei Einwirkung von Kochsalzlösungen auf Leimplatten ergaben sich folgende Resultate:

1. Die gefundene Gewichtsaufnahme setzt sich zusammen aus der Wasseraufnahme und Salzaufnahme. Beide sind von der Konzentration der Salzlösung abhängig, jedoch in verschiedener Weise.
2. Die Wasseraufnahme erhöht sich mit steigender Konzentration der dargebotenen Salzlösung bis zu einem bestimmten Punkt und sinkt bei weiterer Konzentrationssteigerung wiederum ab. Das Maximum wird erst bei relativ hohem Salzgehalt (13—14 $^0/_0$) erreicht.
3. Auch die Salzaufnahme erhöht sich mit steigender Konzentration, bleibt ihr aber stets annähernd proportional.
4. Die Anwesenheit von Salz begünstigt die Aufnahme des Wassers in dem Maße, daß sie innerhalb weiter Grenzen (in den ausgeführten Versuchen von 0,2—17,68 $^0/_0$) größer ist, als die Quellung im reinen

Wasser. Ob bei noch höheren Konzentrationen die Wasseraufnahme schließlich doch wieder unter diese Größe sinkt, war wegen der Zerfließlichkeit der Leimgallerte in so konzentrierten Salzlösungen nicht sicherzustellen.

5. Der Salzgehalt der die Leimscheiben durchtränkenden Lösung ist bei genügender Quellungsdauer nur weniger niedriger oder ebenso hoch als jener der Außenflüssigkeit.

6. Von vornherein gequollener wasserhaltiger Leim nimmt aus der Salzlösung im Verhältnis mehr Salz als Wasser auf. Die Konzentration der eintretenden Lösung ist in diesem Fall stets höher als jene der dargebotenen Flüssigkeit.

Alle diese Beobachtungen zeigen, daß die dargebotene Lösung nicht als solche in unveränderter Konzentration in die quellende Gallerte eintritt, sondern, daß letzterer die Fähigkeit einer Auswahl (ein Elektionsvermögen) zukommt. In fünfprozentiger Kochsalzlösung ist die Gewichtszunahme eine raschere und das Maximum liegt höher als bei reinem Wasser. Versuche mit neutralem weinsaurem Natron ergaben, daß auch hier das Maximum an einen bestimmten Salzgehalt gebunden ist und die aufgenommene Salzmenge der Konzentration der Salzlösung annähernd proportional war. Die Menge des aufgenommenen Wassers war innerhalb gewisser Konzentrationsgrenzen größer als bei reinem Wasser. Das Quellungsmaximum trat aber schon bei 4 % Salzgehalt ein und sank bei höheren Konzentrationen unter das mit reinem Wasser erreichbare. Ähnliche Ergebnisse wurden auch mit essigsaurem Natrium erhalten. Beim Einbringen bereits wasserhaltiger Scheiben in Salzlösungen wird zunächst immer mehr Salz als Wasser aufgenommen, d. h. es gleicht sich zuerst die osmotische Druckdifferenz aus. Versuche mit Rohrzuckerlösungen von 0—10 % ergaben keinen hinreichend deutlichen Unterschied gegen reines Wasser; solche mit Alkohol von 0—10 % ergaben bei Lösungen bis zu 2 % eine vermehrte Wasseraufnahme als mit reinem Wasser, darüber hinaus eine geringere; das Maximum wurde erhalten bei ca. 0,5 %. Es wäre sehr wünschenswert, daß solche Versuche noch einmal vom Standpunkt der elektrolytischen Dissoziationstheorie wiederholt würden, um den Einfluß der elektrolytischen Dissoziation, der Anionen, Kationen und nicht dissoziierten Bestandteile im einzelnen kennen zu lernen. Auch die Dissoziation und die Assoziation des Wassers und deren Beeinflussung durch Zusätze spielt dabei sehr wahrscheinlich eine gewisse Rolle. Ferner dürfte der von Hofmeister hervorgehobene Unterschied zwischen der Wirkung ein- und zweibasischer Salze im Grunde in den Dissoziationsverhältnissen begründet sein. Es sei auch noch darauf hingewiesen, daß bei der Deutung derartiger Versuche die Permeabilität der benutzten quellungsfähigen Körper für die einzelnen Salze in Betracht zu ziehen ist. Die im Anschluß an diese Arbeiten ausgeführten Versuche über Einwirkung von Methylviolettlösungen auf Leimscheiben, welche augenscheinlich unter das Kapitel der gegenseitigen Fällung von Kolloiden gehören, sind an anderer Stelle (vgl. p. 76) erörtert.

Quellungsversuche mit Schweinsblase in verschiedenen Salzen ergaben, daß diese teils begünstigend, teils hemmend auf die Quellung dieses Materials wirken. Den geringsten Wert mit 0,59 ergab Ammonsulfat, den höchsten Magnesiumchlorid mit 2,73 (in 20 %igen Lösungen). Reines Wasser ergab 1,56. Der Autor macht darauf aufmerksam, daß bei solchen Gewebsteilen wegen der Verschiedenheit ihrer histologischen Elemente die Verhältnisse erheblich komplizierter liegen, zumal, da noch die kapillare Imbibition hinzukommt. Alle diese Erscheinungen, ebenso wie Gasabsorption, Lösung, Diffusion, Adsorption faßt er mit Ostwald zusammen unter dem Namen „mechanische Affinität", welcher andeuten soll, daß hier ein Übergang zwischen mechanischen und chemischen

Vorgängen vorliegt. Zum Schluß macht er noch auf die physiologische Bedeutung dieser Erscheinungen aufmerksam. Die älteren Untersuchungen von LEUBUSCHER,[1] GUMILEWSKI[2] und RÖHMANN[3] über die Resorption von Salzen im Darm des Hundes haben zu genau denselben Resultaten geführt wie sie HOFMEISTER mit Leimplatten erhielt. Auch die Funktionen der Niere dürfte nach ähnlichen Gesetzen vor sich gehen.

Von anderen Betrachtungen ging W. PAULI[4] aus, um in den gesetzmäßigen Ablauf der Quellung und Entquellung Einblick zu gewinnen. Die Hornschicht der menschlichen Epidermis unterliegt unter dem Einfluß eines konstanten galvanischen Stromes infolge kataphoretischen Eintritts der Elektroden- bzw. Gewebsflüssigkeit einer Quellung, welche bis zu einer bestimmten Stromstärke wächst, bei weiterer Steigerung derselben ihr erlangtes Quellungsmaximum nicht mehr überschreitet. Diesen Änderungen im Quellungszustand entsprechen proportionale Schwankungen der elektrischen Leitfähigkeit, die somit ein bequemes Maß für die jeweilige Hautimbibition bildet. Hat man durch Einwirkung eines genügend starken Stromes das Maximum der elektrischen Leitfähigkeit und Imbibition erreicht, so kann man die nach Wegfall des elektrischen Stromes folgende Entquellung durch regelmäßige Leitfähigkeitsbestimmungen quantitativ verfolgen. Durch zweckmäßige Versuchsanordnungen wurde der Einfluß der Hautstruktur, der Leitfähigkeit der Imbibitionsflüssigkeit, der Polarisation teils festgestellt, teils ausgeschaltet. In der Tat zeigte unter diesen Umständen die Entquellung symmetrischer Hautstellen bei Anwendung äquivalenter Lösungen eine volle Übereinstimmung des Verlaufes und zwar erwies sich dieser als einer Exponentialkurve (umgekehrt logarithmischen) folgend. Die Entquellung folgt also einem Gesetz von außerordentlich zahlreicher Anwendung, wonach der Ausgleich von Gegensätzen, Unterschieden und Spannungen um so langsamer erfolgt, je mehr der Vorgang sich seinem Ende nähert, wie es zuerst von NEWTON[5] für die Abkühlung formuliert wurde. Es wurde dies an der lebenden und toten Haut bestätigt gefunden.

In einer weiteren Arbeit[6] macht derselbe Autor darauf aufmerksam, daß nach den theoretischen Erörterungen von HOFMEISTER, der, wie oben bemerkt, die Quellungskurven als Hyperbeln ansieht, die Quellungsgeschwindigkeit dem Quadrate des Quellungsdefizites proportional sein müßte, was nicht wahrscheinlich ist. Er stellt daher für die Geschwindigkeit der Quellung die Gleichung auf:

$$\text{(I)} \qquad \frac{dQ}{dt} = R(M - Q) \quad ,$$

worin bedeuten: M das Quellungsmaximum, Q den Quellungsgrad zur Zeit, t und R eine Konstante. Diese Gleichung ist formal identisch mit der bekannten WILHELMYschen Gleichung für die Geschwindigkeit der Zuckerinversion. Die von HOFMEISTER gegebene Darstellung seiner Versuchsergebnisse in Form einer Hyperbel war demnach nur eine empirische, keine gesetzmäßig begründete.

Aus der Gleichung (I) folgt

$$\text{(II)} \qquad t = \frac{1}{k}\int \frac{dQ}{M - Q}$$

und daraus durch Einsetzung eines zur Zeit t_1 ermittelten Wertes Q_1

---

[1] Studien über Resorption seitens des Darmkanals. Jena. 1885. — [2] PFLÜGERS Archiv. **39.** 556. 1886. — [3] PFLÜGERS Archiv. **41.** 411. 1887. — [4] Archiv für experiment. Path. u. Pharmakol. **36.** 100. 1895. — [5] Vgl. NERNST u. SCHOENFLIES, Einleit. in d. mathem. Behandl. d. Naturwissensch. 2. Aufl. p. 134. — [6] PFLÜGERS Archiv. **67.** 219. 1897.

(III) $$R = \frac{1}{t_1 - t} \ln \frac{M - Q}{M - Q_1} .$$

Das Gesetz gilt streng genommen nur für Platten von einer gegen die Breite verschwindenden Dicke. Ist dies nicht der Fall, so muß die FOURIERsche Theorie der Wärmeleitung in Anwendung kommen. In der Tat ließ sich aus den HOFMEISTERschen Versuchen eine solche Konstante für Agar im Wert ca. $9{,}5 \cdot 10^{-3}$ berechnen.

In der Formel (I) ist die während der Quellung stattfindende Temperatur- und Dickenänderung der Platte vernachlässigt. P. v. SCHRÖDER[1] versuchte sie zu verbessern, indem er der Dickenzunahme, zu der sich die Quellungsgeschwindigkeit umgekehrt proportional verhält, Rechnung trägt und kommt zu der Formel

$$\frac{dx}{dt} = k' \frac{a - x}{w x} ,$$

worin bedeuten: a die maximal aufnehmbare Menge Wasser, x die Wassermenge, die in jedem Momente aufgenommen worden ist, w den mittleren Wassergehalt in jedem Momente und k' eine Konstante. W. PAULI[2] will jedoch, ohne die Verbesserungsbedürftigkeit des mathematischen Ausdrucks für die Quellungsgeschwindigkeit zu bestreiten, diese Änderung seiner Formel nicht gelten lassen, weil die Dickenänderung quellender Platten der jeweilig aufgenommenen Wassermenge nicht proportional ist. PAULI macht noch auf die bemerkenswerte formale Übereinstimmung des Gesetzes der Quellung und jenes von NOYES und WHITNEY für die Auflösung von löslichen Körpern aufmerksam, die nicht zufällig, sondern in naher Verwandtschaft begründet sei.

DUVERNOY[3] untersuchte zuerst mit dem Thermometer die Wärmeentwickelung bei der Lösung zahlreicher amorpher Stoffe, im Gegensatz zu dem entgegengesetzten Verhalten bei den meisten kristallinischen. E. WIEDEMANN und C. LÜDEKING[4] fanden unter Anwendung eines kalorimetrischen Verfahrens, daß die Quellung der Gelatine mit Wärmeentwickelung, die Auflösung der gequollenen dagegen mit Wärmebindung verläuft. Sie schließen daraus, daß die Lösung von trockenen Kolloiden sich überhaupt aus zwei Prozessen zusammensetze, einer Hydratation mit Wärmeentwickelung und folgender Lösung mit Wärmebindung. PAULI[5] will diese Schlußfolgerung nicht allgemein gelten lassen, indem er darauf hinweist, daß Täuschungen unterlaufen sein können, indem die untersuchten Stoffe nicht salzfrei waren. Wenigstens fand er bei allen von ihm untersuchten Substanzen, darunter auch bei den leicht löslichen Albumosen Wärmeentwickelung. Demnach wird auch dem tierischen Körper in einer quellungsfähige Stoffe enthaltenden Nahrung eine besondere Energiequelle dargeboten. Auch gewisse Organe erwärmen sich während ihrer Tätigkeit erheblich, wahrscheinlich infolge von Quellungsvorgängen. So konnte C. LUDWIG[6] bei der Unterkieferspeicheldrüse (Glandula submaxillaris) während der Sekretion des Mucins eine Temperaturerhöhung von 1,5 ° C feststellen.

Weitere Versuche von PAULI betrafen die Verdampfungsgeschwindigkeit des Wassers in gequollenen, oberflächlich abgetrockneten Gelatine- und Agarplatten in einem getrockneten Luftstrom. Es zeigte sich, daß der größte Teil des Wassers wie aus einer freien Fläche entwich und daß nur ein kleiner Rest mit großer Gewalt festgehalten wurde, der erst durch Trocknen bei 95 ° C zu entfernen war. Er hält den ersten größeren Teil für das eigentliche

---

[1] Ztschr. f. physik. Chem. **45**. 75. 1903. — [2] Ergebnisse der Physiologie. 3. Jahrg. 1. Abt. 163, Fußnote. — [3] Chem. Centralbl. 1874. 5, 428 u. 440. — [4] l. c. — [5] PFLÜGERs Archiv. **67**. 224. 1897. — [6] Nach einer Notiz bei PAULI, PFLÜGERs Archiv. **67**. 227. 1897.

„Quellungswasser“, den zweiten für Lösungswasser und glaubt, daß diese Lösung mit zunehmender Konzentration hygroskopische Eigenschaften gewinnt. Dabei macht er darauf aufmerksam, daß die Fähigkeit eines Körpers, sich mit flüssigem Wasser vollzusaugen, von seinen „hygroskopischen“ Eigenschaften, der Anziehung von Wasserdampf prinzipiell getrennt werden müsse, eine Ansicht, die durch spätere Versuche von P. v. SCHRÖDER [1] bestätigt wurde. Man vergleiche zu diesen Untersuchungen die Arbeiten von van BEMMELEN (s. weiter unten) über die Entwässerung und Wiederwässerung von Gelen. Die physiologische Bedeutung dieser Vorgänge für die Transpiration durch die Haut und die Lungen liegt auf der Hand, ebenso die für die Resistenz von Bakterien, Sporen usw. gegen das Austrocknen.

In einer weiteren Arbeit [2] sucht derselbe Forscher näheren Einblick zu gewinnen in die Art der Bindung des Quellungswassers und den Einfluß gelöster Substanzen durch Bestimmung des Schmelz- und Erstarrungspunktes von Gelatine mit verschiedenen Zusätzen von Salzen und organischen Stoffen. Hinsichtlich des sehr zahlreichen Beobachtungsmateriales muß auf das Original verwiesen werden. Es ergab sich, daß man die Gelatinierungstemperatur einer 10 $^0/_0$igen Gelatine durch Änderung des Quellungsmittels innerhalb von mehr als 40 ^{0}C variieren kann, ohne daß damit die Grenzen erreicht wären. Die kolligativen Eigenschaften der Salze erwiesen sich als bedeutungslos Äquimolekulare Lösungen vermögen sich also gegenseitig nicht zu ersetzen. Auch der Dissoziationsgrad ließ keinen Zusammenhang mit diesen Erscheinungen erkennen. Bei den Salzen hatte das Anion den überwiegenden Einfluß, wenn auch die verschiedenen Kationen nicht ganz gleich wirkten. Wenn die Salze nach ihrer Fähigkeit, das Gelatinieren zu begünstigen oder zu hemmen, geordnet werden, so erhält man folgende Einteilung:

Sulfat, Citrat, Tartrat, Acetat, (Wasser), Chlorid, Chlorat, Nitriat, Bromid, Jodid.

Diese Reihenfolge stimmt genau überein mit der von HOFMEISTER gegebenen für die Fähigkeit, die Quellung zu verhindern bzw. zu begünstigen. Ein Unterschied besteht nur insofern, als bei der Quellung sich für jedes Salz eine Konzentration finden ließ, für welche die Quellung maximal und teilweise größer als als bei reinem Wasser war. Ein solches Maximum der Wirkung war bei diesen Untersuchungen über das Gelatinieren 10 $^0/_0$iger Gelatine nicht festzustellen. Natriumacetat bildete eine Ausnahme. Dagegen ließ sich eine direkte Proportionalität zwischen dem Fällungsvermögen und Förderung der Gelatinierung und umgekehrt nicht feststellen, wenn auch beide Eigenschaften in der Mehrzahl der Fälle miteinander harmonierten. Harnstoff setzt die Gelatinierungstemperatur herab, ebenso Alkohol in mäßigem Grade, Glycerin begünstigt das Gelatinieren. Die beobachteten Erscheinungen, insbesondere die verschiedenartige Wasserbindung glaubt PAULI am besten dadurch erklären zu können, daß er einen stetigen Übergang von der festesten bis zur losesten Wasserbindung annimmt, wobei sich mit zunehmender Konzentration der festbindende Anteil fortwährend vergrößert. Zunahme der Temperatur wirkt umgekehrt. Auch mit der Zeit kann sich dieses Verhältnis ändern, wie das allmähliche Ansteigen des Schmelzpunktes von Gelatinen zeigt. Ein Analogon findet er in den Fetten und Wachsarten als Mischungen von festen kristallisierten und halbflüssigen Bestandteilen. Eine ähnliche Wirkung wie Temperaturerniedrigung bewirken Salze, besonders in der Beeinflussung von Viskosität in der Nähe des Schmelzpunktes.

Versuche über Schrumpfung von Gelatinen in wasseranziehenden Lösungen (Salze, Alkohol, Glycerin) ergeben bei Salzen, welche die Quellungsgeschwindig-

---

[1] Ztschr. f. physik. Chem. **45.** 75—117. 1903. — [2] PFLÜGERS Archiv. **71.** 1—24. 1898.

keit gegenüber dem Wasser begünstigen, selbst in gesättigter Lösung auch an Gelatine von niedriger Konzentration (3 %) kein Resultat. Von den Salzen mit der entgegengesetzten Wirkung veranlaßte nur das Ammonsulfat in gesättigter Lösung ausgiebige Schrumpfungserscheinungen, ebenso Alkohol und Glycerin. Es sei auch an dieser Stelle wiederum daran erinnert, daß auf diesem Gebiete sicherlich die ungleiche Permeabilität der Gelatine für verschiedene Substanzen eine Rolle spielen. Auch die Schrumpfungserscheinungen sind in gewisser Weise abhängig von der Wasserbindung. Sie sind in Gelatinen von geringerer Konzentration und ebenso bei höherer Temperatur erheblicher als im entgegengesetzten Falle. 2 %ige Agarlösung schrumpft bei Zimmertemperatur in Glycerin nur wenig, bei 80° in der Nähe seines Schmelzpunktes in Ammonsulfat sehr erheblich. Im Gegensatz zu den Beobachtungen von BÜTSCHLI,[1] wonach beim Trocknen von Gelatinewürfeln die Kanten rascher trockneten und die Flächen sich nach außen ausbauchten, blieben hierbei die Kanten bestehen und die Flächen bauchten sich ein. Kleine aus der Gelatine ausgeschnittene Zylinder erlitten eine Einschnürung der Mantelfläche. Es liegt nahe, diese Erscheinungen in Beziehung zu bringen zu physiologischen Vorgängen, insbesondere zum Verhalten der Blutkörperchen, welche jedoch nur an den Endflächen eingedrückt sind, nicht an der Mantelfläche.

J. PÄSSLER und APPELIUS[2] untersuchten verschiedene anorganische und organische Säuren und saure Salze hinsichtlich ihrer Absorption und Quellungswirkung gegenüber der von den Haaren befreiten tierischen Haut. Bekanntlich ist letztere anisotrop. Die Volumzunahme wurde nur in einer Richtung (senkrecht zur größten Flächenausdehnung) gemessen. Die Quellung der Blöße hat ein gewisses praktisches Interesse für die Gerberei. Aus dem zahlreichen Beobachtungsmaterial, hinsichtlich dessen auf das Original verwiesen werden muß, ergibt sich, daß die Säuren verschieden schnell und in sehr verschiedenen Mengen aufgenommen werden und zwar von den untersuchten Säuren die Essigsäure am geringsten, Oxalsäure am stärksten. Die aufgenommenen Mengen hingen von der Konzentration ab. In der gerberischen Praxis wird der Quellungsgrad nach gewissen optischen Merkmalen bestimmt, indem die Brechungsexponenten der gequollenen Gewebselemente und der Quellungsflüssigkeit sich immer mehr einander nähern, wodurch die Differenzierung äußerlich verschwindet und das ganze mehr oder weniger durchsichtig wird. Ob dieses Merkmal mit den sonstigen Eigenschaften der Haut immer in gleicher Weise einhergeht, erscheint sehr zweifelhaft; jedenfalls erscheint es sehr wenig definiert. Tatsächlich ergab sich auch kein erkennbaren Zusammenhang zwischen der Flüssigkeits- und Säureaufnahme und den optischen Eigenschaften einerseits und der Dickenzunahme andererseits. Die Versuchsergebnisse weisen untereinander ganz bedeutende Schwankungen auf, sind also zu allgemeinen Schlüssen vorläufig nicht zu verwerten.

Über die Quellung der Stärke, eines ebenfalls anisotropen Körpers, liegen eine Reihe exakter Messungen von H. RODEWALD[3] vor. Der Wassergehalt der nicht verkleisterten Stärke im Quellungsmaximum ergab sich im dampfgesättigten Raum zu 36 % mit Schwankungen bis zu 5 %. Dabei sei daran erinnert, daß nach PAULI und v. SCHRÖDER das Quellungsmaximum in Dampf nicht identisch sein muß mit dem in Berührung mit flüssigem Wasser. Der thermische Ausdehnungskoeffizient der trockenen Stärke (unter Chloroform) ergibt sich zu ca. $4{,}10^{-5}$, derjenige der mit kaltem Wasser gequollenen, nicht verkleisterten Stärke

---

[1] „Über den Bau quellbarer Körper und die Bedingungen der Quellung.“ Göttingen. 1896. — [2] Collegium, Wissenschaftl.-techn. Beilage des „Ledermarkt“. Frankfurt a. M. 1902. p. 179 ff.; 1905. p. 295 ff. — Vgl. auch BÖGH, Collegium. 1902. p. 158 ff. — [3] RODEWALD, Untersuchungen über die Quellung der Stärke. Kiel u. Leipzig. 1896. Z. phys. Chem. **24**. 193—218. 1897.

zu $4{,}10^{-4}$ (zwischen 15—25°). Diese Differenz läßt darauf schließen, daß sich im letzteren Falle zwei Vorgänge übereinander lagern, nämlich einmal die wirkliche Ausdehnung und dann die Änderung der Konstitution des Quellungswassers. Die spezifische Wärme der trockenen Stärke ergab sich zu $0{,}2631 + 6 \cdot 10^{-4} t$, die der gequollenen, nicht verkleisterten zu $0{,}3059 + 1{,}3 \cdot 10^{-3} t$, bezogen auf Trockensubstanz. Die Quellungswärme der Stärke bei 0° betrug ca. 25 cal, bei Zimmertemperatur ca. 20 cal, diejenige der verkleisterten und wieder getrockneten Stärke ließ sich nicht genau bestimmen, da sich die Quellungswärme äußerst langsam entwickelte.

Nach denselben Methoden bestimmte VOLBEHR[1] auf Veranlassung von RODEWALD die Konstanten für gereinigtes Fichtenholz.

Über Quellungserscheinungen bei Seifen vergl. die auf Veranlassung von F. KRAFFT ausgeführten Untersuchungen von FUNCKE[2] und RUSSO.[3]

Die Untersuchungen von P. v. SCHRÖDER[4] über die innere Reibung von Gelatinelösungen, die zu dem vorliegenden Gegenstand in enger Beziehung stehen, wurden schon früher (vgl. p. 67) abgehandelt.

WOLFGANG OSTWALD[5] untersuchte den Einfluß von Säuren und Alkalien auf die Quellung von Gelatineplatten und kommt zu folgenden Resultaten:

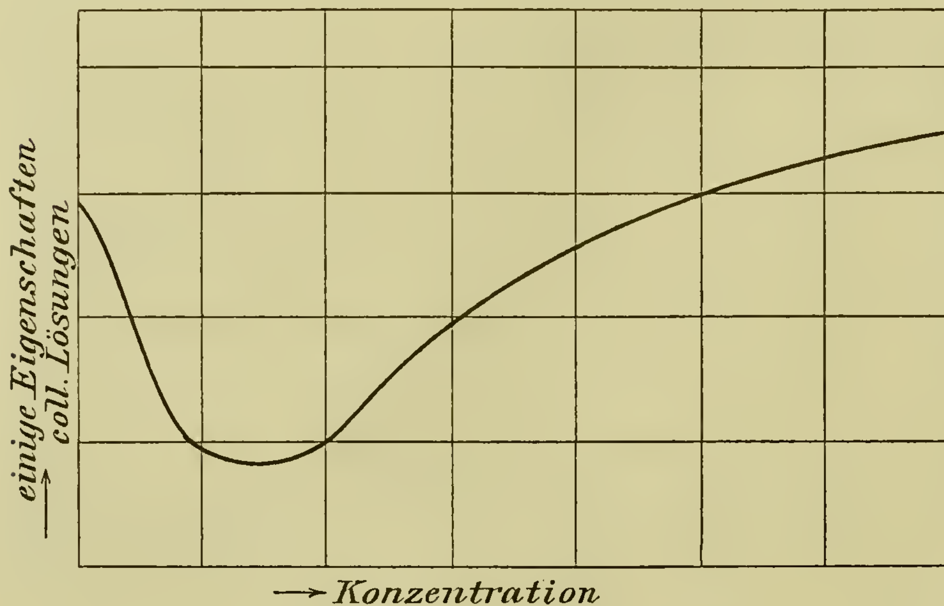
1. Der zeitliche Verlauf der Quellung entspricht annähernd dem bei den Versuchen von HOFMEISTER mit Wasser und Salzlösungen, nur spielen die Elastizitätsverhältnisse eine stärkere Rolle und die Krümmung der Kurven verläuft stetiger.
2. Der Betrag der Quellung ist bei sehr geringen Konzentrationen (ca. $\frac{m}{210}$ bei HCl und ca. $\frac{m}{100}$ bei KOH) geringer als in reinem Wasser, erreicht ein Minimum, wächst wieder bei stärkeren Konzentrationen und erreicht ein Maximum (bei ca. $\frac{m}{40}$ HCl und ca. $\frac{m}{36}$ KOH). Bei noch höherer Konzentration nimmt die Flüssigkeitsaufnahme wieder ab und zwar vom Maximum aus zuerst mit abnehmender Geschwindigkeit, dann (bei HCl) wieder mit zunehmender. Die absoluten Quellungswerte sind im Maximum bedeutend größer als im reinen Wasser, sowohl in gleichen Zeiten als auch absolut und zwar bei optimaler Säurekonzentration 3 bis 4 mal, bei Alkali 3 mal. Die Minima sind von gleicher Tiefe.
3. Die gefundenen Kurven zeigen eine sehr genaue Parallelität bzw. Reziprozität zu den von v. SCHRÖDER gefundenen für die Abhängigkeit des Erstarrungsvermögens von Säure- und Alkalizusätzen (die Maxima der einen entsprechen Minimis der anderen) und zwar nicht wie bei der Wirkung der Salze in weiten Grenzen, sondern eine bis in die Einzelheiten gehende Übereinstimmung. Da sich der allgemeine Typus dieser Kurven bei der Wirkung der Salze wiederfindet, ferner bei dem von PAULI studierten Einfluß der Salze auf die Gerinnungstemperatur von Eiweißlösungen (vgl. p. 69), auf die Existenzfähigkeit kolloidaler Lösungen nativer Eiweißstoffe, so stellt WOLFGANG OSTWALD folgendes allgemeine Schema (vgl. Figur 16, p. 110) der Konzentrationswirkungen auf mehrere physikalisch-chemische Eigenschaften von Kolloiden auf.

K. SPIRO[6] veröffentlichte einige Untersuchungen, die im wesentlichen dieselben Resultate ergeben.

---

[1] VOLBEHR, Untersuchungen über die Quellung der Holzfaser. Inaug.-Dissert. Kiel. 1896. — [2] Inaug.-Dissert. Heidelberg. 1900. — [3] Inaug.-Dissert. Heidelberg. 1904. — [4] l. c. — [5] PFLÜGERs Archiv. **108**. 563—589. 1905. — [6] Beiträge zur chem. Physiol. u. Pathol. **4**. 300—322. 1903; **5**. 276—296. 1904.

Eine weitere Arbeit von Wolfgang Ostwald[1] beschäftigt sich mit den Quellungseigenschaften von sogenannter β-Gelatine, d. h. solcher mir „thermischer Vorgeschichte“, deren Lösung nämlich längere Zeit erhitzt worden war. (Solche, die nicht erhitzt gewesen war, bezeichnet er als α-Gelatine; eine scharfe Grenze zwischen beiden gibt es natürlich nicht.) Schon v. Schröder (vgl. p. 67) hatte gefunden, daß die innere Reibung von Gelatinelösungen nach längerem Erhitzen nach einer logarithmischen Kurve abfällt, was er auf einen „Verseifungsprozeß“ zurückführte. Es zeigte sich, daß die Gelatine durch Kochen die Fähigkeit, viel stärker zu quellen, gewinnt und daß die Quellungsstärke sich in derselben regelmäßigen aber entgegengesetzten Weise ändert wie die innere Reibung. Erwähnenswert ist noch, daß die anfangs trüben Gelatinelösungen sich beim Kochen unter Ausscheidung eines Gerinnsels allmählich klärten.



Figur 16.

An dieser Stelle soll noch auf einen Umstand aufmerksam gemacht werden. Solche Stoffe wie Leim, Gummiarabikum, eingetrockneter Stärkekleister gehen kontinuierlich durch alle Quellungsstufen vom Gel- zum Solzustand über. Die Quellung ist also das Vorstadium zur völligen Lösung. Jedoch sind anscheinend solche organisierte anisotrope Stoffe, wie Stärke, die leimgebende Substanz usw. bei gewöhnlicher Temperatur nicht imstande, in völlige Lösung zu gehen, oder wenigstens nur mit sehr geringer Geschwindigkeit, sondern erst bei höherer Temperatur. Diese ist z. B. bei der Stärke ziemlich scharf definiert und zwar bei verschiedenen Stärkearten verschieden, was schon zur Unterscheidung derselben herangezogen worden ist. Diese Umstände scheinen mehr für eine chemische Reaktion bei dem Lösungsvorgang zu sprechen, wenn sie auch noch nicht sicher nachgewiesen ist, teilweise sogar bestritten wird. Eine eingehende Untersuchung dieser Verhältnisse steht noch aus.

Thermodynamik der Quellung.

Da die Quellung ein von selbst verlaufender Vorgang ist, so muß sie nach dem zweiten Hauptsatz ein endliches Quantum Arbeit leisten können, wie es auch tatsächlich die tägliche Erfahrung bestätigt. Es kommt allerdings bei den meisten hierfür in Betracht kommenden Körpern noch hinzu, daß auch reine Kapillaritätserscheinungen, ferner bei etwa vorhandenen mit Flüssigkeit gefüllten Hohlräumen Ausgleich osmotischer Druckdifferenzen auftreten können. Auf diesen Erscheinungen beruhen auch eine Anzahl Spielzeuge, z. B. sich durch Ausdunstung der Hand krümmende, aus dünnen Gelatinefolien hergestellte Tierfiguren, welche übrigens beweisen, wie rasch unter geeigneten Umständen Quellungsvorgänge verlaufen, und deshalb für die Theorie der Quellung als Ursache der Muskelkraft herangezogen werden. Ferner die Hygrometer mit Benutzung von entfetteten Haaren, Früchten von Geraniumarten, die Wetterhäuschen mit Darmsaiten, das Sprengen von Felsen und Schädeln durch Eintreiben von Holzkeilen,

[1] Pflügers Archiv. **109.** 277. 1905.

resp. Einfüllen von trocknen Erbsen und darauffolgendes Begießen mit Wasser, die Jerichorose (Anastatica hierochontica L.) usw.

Eine eingehende Behandlung der thermodynamischen Prinzipien des Quellungsvorganges würde weit über den Rahmen dieser Arbeit hinausgehen. Indes ist im folgenden zur Orientierung über dieses spezielle Gebiet der physikalisch-chemischen Forschung die wichtigste einschlägige Literatur angegeben.

Literatur über Thermodynamik der Quellung.

H. Rodewald, Untersuchungen über die Quellung der Stärke. Kiel u. Leipzig. Verlag von Lipsius & Fischer. 1896. — Ostwald, Ztschr. f. physik. Chem. **20.** 626. 1896. — H. Rodewald, Ztschr. f. physik. Chem. **24.** 193. 1897. — Volbehr, Untersuchungen über die Quellung der Holzfaser. Inaugural-Dissertation. Kiel. 1896. — Th. W. Engelmann, Über den Ursprung der Muskelkraft. 2. Aufl. Leipzig. 1893. W. Engelmann. — E. Riecke, Zur Lehre von der Quellung, Wiedem. Ann. **53.** 564. 1894. — Jul. Bernstein, Die Kräfte der Bewegung in der lebenden Substanz. Braunschweig. Vieweg & Sohn. 1902; daselbst am Schlusse auf p. 28 eine Literaturzusammenstellung. — Helmholtz, Ges. Abhandl. II. 1882. p. 972. (Möglichkeit der Ungültigkeit des 2. Hauptsatzes für lebende Gewebe.) — J. W. Gibbs, Thermodynamische Studien, deutsch von Ostwald. Leipzig. 1892. W. Engelmann. p. 258 ff. — P. v. Schröder, Über Erstarrungs- u. Quellungserscheinungen von Gelatine. Ztschr. f. physik. Chem. **45.** 75. 1903. — F. Emslander u. H. Freundlich, Ztschr. f. physik. Chem. **49.** 317 ff. — U. Friedemann, Z. f. klin. Mediz. **55.** 1905; Chem. Centralbl. 1905. I. 1204.

5. Die Adsorption.

a) Adsorption gelöster Stoffe an Oberflächen.[1]

Als Adsorption gelöster Stoffe bezeichnet man den Vorgang, daß gewisse feste Körper durch ihre Anwesenheit in Lösungen deren Konzentration vermindern, indem sie selbst Anteile des gelösten Stoffes aufnehmen und festhalten.

Es entstehen daher im Verlaufe von Adsorptionsvorgängen Gebilde, die aus adsorbierendem Körper und adsorbiertem Stoff zusammengesetzt sind, jedoch unter gewöhnlichen Umständen keineswegs den Charakter von chemischen Verbindungen haben, da ihnen der durch Adsorption aufgenommene Stoff in stetiger und einfacher Weise (z. B. durch Verminderung der Konzentration der berührenden Lösung) entzogen werden kann.

Adsorptionswirkungen fester Körper bezüglich gelöster Stoffe sind seit langer Zeit bekannt und wurden qualitativ in zahlreichen Fällen beobachtet.

In erster Linie wurden derartige Wirkungen bei pulvrigen und porösen Körpern festgestellt und untersucht. Am bekanntesten ist wohl die adsorbierende Wirkung der Holzkohle, die bereits seit langer Zeit angewendet und untersucht wurde. Lowitz (1791) entdeckte die Fähigkeit der Holzkohle, gefärbte Flüssigkeiten farblos zu machen — von der bekanntlich die Industrie vielfach Nutzen zieht, — Payen[2] fand, daß die Kohle nicht nur Farbstoffe, sondern auch Kalksalze aus ihren Lösungen adsorbiert. Graham[3] stellte weiter fest, daß Tierkohle den Lösungen von Metallsalzen, z. B. von Bleinitrat, Bleiacetat, Kupfersulfat, Kupferammoniumsulfat, Silbernitrat, Brechweinstein usw. das betreffende Salz so vollständig entzieht, daß nachher in der Lösung keine Spur desselben mehr nachzuweisen ist.

Wie Weppen[4] fand, werden die Salze hierbei nicht unzersetzt aufgenommen,

[1] Näheres hierüber bei Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie. 1. Aufl. **1.** p. 778; 2. Aufl. **2,** 3. p. 217 ff.; O. Lehmann, Molekularphysik. **1.** p. 567; **2.** p. 83; ders., „Flüssige Kristalle", p. 176 ff.; H. Freundlich, „Über die Adsorption in Lösungen". Habilitationsschrift. Leipzig. 1906; Z. phys. Ch. **57.** 385—470. 1907. — [2] Ann. Chim. Phys. **21.** 215. 1822. — [3] Ann. Phys. (2) **19.** 139. 1830. — [4] Ann. **55.** 241. 1845; **59.** 354. 1846.

die Wirkung der Kohle beträfe vorzugsweise die Basen. Wurde z. B. eine Eisenoxydulsalz- oder Sublimatlösung mit Kohlenpulver geschüttelt, so reagierte die Flüssigkeit bald sauer. Nach G. C. SCHMIDT[1] bewirkt indes nicht die Kohle, sondern das Wasser selbst die Zersetzung der genannten Salze (Hydrolyse); Lösungen von Ferrosulfat und Sublimat reagieren nämlich auch ohne Kohlenzusatz schwach sauer.

Außer Kohle besitzen noch zahlreiche andere feste Körper energische adsorbierende Wirkung. Nach QUINCKE[2] adsorbiert Quarzsand und Tonpulver Kaliumcarbonat und Magnesiumchlorid aus deren Lösungen. GERSTMANN[3] fand, daß neue, ungebrauchte Tonzylinder, wie man sie in galvanischen Batterien verwendet, Kochsalz, Oxalsäure und Natronlauge aufnehmen. Nach den Arbeiten von THOULET[4] absorbiert Quarzpulver Chlorbarium aus seinen Lösungen, wobei z. B. ein Herabsinken der Lösungskonzentration von 135,69 g pro Liter auf 134,26 beobachtet wurde, während es sich zeigte, daß das spezifische Gewicht des adsorbierenden festen Körpers stieg. Ähnliches wurde bei der Wirkung von weißem Marmor sowie von Kaolin auf Kochsalzlösungen gefunden.

Bekannt ist ferner die schon von SCHÖNBEIN[5] beobachtete Eigenschaft des Filtrierpapiers, gelöste Stoffe zu adsorbieren, die sich insbesondere auf Farbstoffe und Gerbstoffe erstreckt.

In neuester Zeit hat H. WISLICENUS[6] in dem sogen. „gewachsenen" Aluminiumoxyd, welches er aus metallischem Aluminium durch Kontakt mit wenig Quecksilber erhielt, ein vortreffliches Adsorptionsmaterial erkannt, das z. B. Gerbstoff aus seinen Lösungen vollständig aufnimmt.

Auch den kolloidalen Gelen, Gallerten und koagulierten Kolloiden kommt in vielen Fällen eine beträchtliche adsorbierende Wirkung zu, wie weiter unten ausführlich zu erörtern sein wird.

Wie aus den angegebenen Beispielen hervorgeht, sind die Adsorptionserscheinungen an feste Körper mit besonders starker Oberflächenentwickelung gebunden, denn nicht nur Pulver und poröse Materialien, auch Gallerten und koagulierte Kolloide, denen ja ein äußerst feinzelliger Bau eigentümlich ist, bieten eine große Oberfläche. Es liegt demgemäß nahe, die Adsorption als Oberflächenwirkung zu betrachten.

Eine chemische Wirkung ist, insbesondere bei der Adsorption gelöster Salze durch Kohle oder Mineralpulver im allgemeinen ausgeschlossen. So zeigte schon PAYEN,[7] daß die Wirkung der Kohle keine chemisch-zersetzende sei, die gelösten Stoffe schlagen sich nur an der Oberfläche nieder. Indessen finden bei manchen Adsorptionen von Salzen durch Metallhydroxyde (VAN BEMMELEN, hierüber weiter unten) eigenartige Trennungswirkungen statt, bei denen die Annahme chemischer Vorgänge nicht zu umgehen ist, wie auch eine gewisse auswählende Tätigkeit und spezifische Wirkung der verschiedenen Hydroxyde für eine derartige Auffassung spricht.

Ehe auf die neueren Forschungen über die quantitativen Gesetzmäßigkeiten der Adsorptionsvorgänge näher eingegangen wird, mögen kurz folgende, den Mechanismus dieser Erscheinungen betreffende ältere hypothetische Annahmen erwähnt werden.

Nach der Ansicht von S. LAGERGREEN[8] besitzt der adsorbierende feste Körper die Fähigkeit, auf seiner Oberfläche ein Wasserhäutchen zu bilden, das sich infolge von Kohäsionskräften in stark komprimiertem Zustande befindet. Die Wärmeentwickelung, welche beim Benetzen fein verteilter unlöslicher Stoffe auftritt, wäre

[1] Z. phys. Ch. **15.** 61. 1894. — [2] Ann. Phys. (2) **2.** 172. 1877. — [3] Tagebl. d. 59. Naturf. Vers. p. 409. 1886. — [4] C. rend. **99.** 1072. 1884; **100.** 1002. 1885. — [5] Ann. Phys. (2) **114.** 275. 1861. — [6] Z. angew. Ch. 1904. 801—810. — [7] l. c. — [8] Bihang t. Svenska Vet. Ak. Handl. **24.** II. Nr. 4. p. 49. 1899; Z. phys. Ch. **32.** 174—175. 1900.

demnach der starken Kompression des adsorbierten Wassers zuzuschreiben. Sind nun im Wasser fremde Stoffe gelöst, so kann ihre Löslichkeit im adsorbierten Wasser größer oder kleiner sein als im gewöhnlichen. Wenn die Löslichkeit des betreffenden Stoffes durch Druck zunimmt, wird sie größer sein, im umgekehrten Falle kleiner. Der gelöste Stoff wird sich also in der benetzenden Wasserhaut konzentrieren (positive Adsorption) oder verdünnen (negative Adsorption). Der letzterwähnte Fall wurde z. B. beim Schütteln von Kochsalzlösung mit Tierkohle beobachtet, wobei die Konzentration der Lösung steigt.

Ostwald[1] hat diese Ansichten eingehend kritisiert, und in jüngster Zeit äußert auch H. Freundlich, trotzdem er gewisse Annahmen der Theorie Lagergreens als berechtigt anerkennt, Einwände gegen dieselbe.

O. Lehmann[2] betrachtet neuerdings die Adsorptionskraft als identisch mit derjenigen, welche das Kristallwachstum bewirkt; die adsorbierte Schichte bestehe in äußert dünnen Überzügen, welche aus Ausscheidungen des festen Körpers gebildet seien.

Exaktere Aufschlüsse über das Wesen und den Verlauf der Adsorptionsvorgänge konnten erst durch Messung der Konzentrationsveränderungen, die im Verlaufe der Adsorption sich vollziehen, gewonnen werden. Die dahin zielenden Forschungen, welche am weitgehendsten die Erkenntnis dieser Vorgänge fördern, sollen nun zusammenfassend erörtert werden.

W. Ostwald[3] hat zuerst quantitative Gesetze der Adsorptionserscheinungen gelöster Stoffe beobachtet. Wurde verdünnte Salzsäure einige Zeit mit Knochenkohle digeriert, so stellte sich alsbald ein Gleichgewicht zwischen Kohle und Lösung her, das sich nicht änderte, wenn beliebige Mengen der Kohle oder der Lösung entfernt wurden, also von der Menge der beiden Phasen unabhängig ist. Dieses Gleichgewicht ist nur von dem Verhältnis der Volumkonzentration des Stoffes in der Lösung zum Gehalte der Kohle, ihrer Oberflächenkonzentration abhängig, wenn man unter letzterer das Verhältnis zwischen der Kohle und der adsorbierten Salzsäure versteht. Auf Zusatz von Wasser läßt die Kohle sofort einen Teil der adsorbierten Substanz entweichen und es stellt sich in kurzer Zeit ein neues, unveränderliches Gleichgewicht her.

Bei weiteren Versuchen, wobei zu gleichen Kohlenproben, die mit gleichbleibenden Mengen von konzentrierten Lösungen verschiedener Stoffe benetzt wurden, sukzessive Zusätze steigender Wassermengen zugefügt wurden, zeigten sich ähnliche Gesetzmäßigkeiten. Wurden die Wassermengen als Abszissen, die adsorbierten Mengen als Ordinaten eines rechtwinkligen Koordinatensystems aufgetragen, so ergab sich eine annähernd hyperbolische, je nach der Art des adsorbierten Stoffes verschieden gekrümmte Kurve.

Die Erscheinungen der Adsorption scheinen daher einen Übergang zwischen chemischen und mechanischen Vorgängen zu bilden; die quantitativen Gesetze erinnern, soweit sie erkennbar sind, lebhaft an Gesetze der durch chemische Verwandtschaft hervorgebrachten Wirkungen.

In der Folge wurde vielfach versucht, die Adsorptionserscheinungen mit den Gesetzen der neueren Lösungstheorie in Einklang zu bringen. Da es sich bei der Adsorption aus Lösungen um eine Verteilung des gelösten Stoffes zwischen festem Stoff und Flüssigkeit handelt, war es zunächst naheliegend, für diese Verteilung das Henrysche Gesetz als maßgebend anzusehen, nach welchem das Verhältnis zwischen Konzentration des Gelösten im festen Körper und in der Lösung konstant sein müßte.

---

[1] Z. phys. Ch. **32**. 174. 1900. — [2] „Flüssige Kristalle." p. 176; vgl. auch Z. f. Kryst. **8**. 527. 1883. — [3] Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie. 2. Aufl. Leipzig. 1890. p. 1096.

Indes zeigten bereits die Arbeiten von F. W. KÜSTER[1] über die Adsorption von Äther aus seiner wässerigen Lösung durch Kautschuk, sowie über jene des Jods durch Stärke,[2] daß hierbei die Verteilung des gelösten Stoffes nicht nach Maßgabe des HENRYschen Gesetzes geschehe, sondern daß zwischen den beiden oben bezeichneten Konzentrationen eine verwickeltere Beziehung bestehe. Bei der Adsorption des Jods durch Stärke war z. B. nicht das Verhältnis $\frac{w}{s}$ (worin w die Konzentration des Jods in der wässerigen Lösung, s jene in der Stärke, bezogen auf deren Gewichtseinheit bedeutet), sondern das Verhältnis $\frac{\sqrt[6]{w}}{s}$ konstant.

Alsbald fand auch G. C. SCHMIDT,[3] daß Kohle in alkoholischen und benzolischen Lösungen des Jods, in wässerigen Lösungen der Essigsäure, Oxalsäure und Bernsteinsäure, ferner Zellulose in wässerigen Eosin- uud Malachitgrünlösungen Adsorptionen bewirkten, bei denen die Verteilung des gelösten Stoffes zwischen den beiden Phasen nicht nach konstantem Verhältnisse, sondern nach Maßgabe einer höheren Potenz erfolgte, deren Exponent je nach der Art des adsorbierenden Körpers 2,4 oder 10 war.

Allgemein läßt sich daher die Verteilung eines gelösten Stoffes zwischen dem adsorbierenden festen Körper und der flüssigen Phase durch die Beziehung

$$\frac{K_1^n}{K_2} = C\,(\text{konst.})$$

ausdrücken, in welcher K_1 und K_2 die beiden wiederholt bezeichneten Konzentrationen bedeuten, während n, soweit bisher ersichtlich war, verschiedene Werte haben kann.

In vereinzelten Fällen, z. B. bei der Adsorption von Kaliumchlorid aus seiner Lösung durch amorphe Kieselsäure, zeigte es sich, wie G. C. SCHMIDT nachwies, daß das Verhältnis $\frac{K_1}{K_2}$ selbst konstant war; hier ist also $n = 1$, die Verteilung des gelösten Stoffes erfolgt nach dem HENRYschen Gesetz.

Weitere von APPLEYARD und WALKER[4] bezüglich der Adsorption in Lösungen durch Seide angestellte Untersuchungen bestätigten die Ergebnisse der bisher erwähnten Arbeiten, ohne jedoch zu einer übersichtlichen Beurteilung der Adsorptionsvorgänge zu führen.

Eine solche ist erst in jüngster Zeit durch die systematischen experimentellen Arbeiten und theoretischen Überlegungen H. FREUNDLICHS[5] möglich geworden.

Die Adsorptionsversuche dieses Forschers, auf welche etwas näher eingegangen werden soll, wurden mit Kohle als adsorbierendem Körper und unter vielseitiger Variation von Lösungsmittel und gelöstem Stoff angestellt. Ihre Durchführung gestaltete sich so, daß abgewogene Mengen reiner Blutkohle mit Lösungen von bekanntem Gehalt bei bestimmter Temperatur (25°) geschüttelt wurden, worauf nach Erreichung des Gleichgewichtszustandes in geeigneter Weise der Gehalt der Lösung ermittelt wurde.

Als nächstliegende Frage mußte entschieden werden, ob tatsächlich ein Adsorptionsgleichgewicht vorliegt. Wurde eine bestimmte Kohlenmenge mit 100 ccm einer Lösung geschüttelt, ferner die gleiche Kohlenmenge mit 50 ccm einer doppelt so konzentrierten Lösung ins Gleichgewicht gebracht, dann 50 ccm

[1] Z. phys. Ch. **13**. 445. 1894. — [2] Ann. Chem. **283**. 360. 1895. — [3] Z. phys. Ch. **15**. 56—64. 1894. — [4] Journ. of the Chem. Soc. **69**. 1334. 1896. — [5] „Über die Adsorption in Lösungen." Habilitationsschrift. Leipzig. 1906; Z. phys. Chem. **57**. 385—470. 1906.

Wasser zugesetzt und aufs neue geschüttelt, so erwiesen sich in beiden Fällen die Endkonzentrationen als gleich. Es handelt sich also in der Tat um gut definierte Gleichgewichte, welche nach dem Ergebnisse der Versuche sehr rasch, praktisch nach kurzem Umschütteln, erreicht werden.

In zweiter Linie handelte es sich darum, bei konstanter Temperatur die Beziehungen zwischen der Menge des gelösten Stoffes a, dem Flüssigkeitsvolumen v, der adsorbierenden Kohlenmenge m und der adsorbierten Menge x, also den Verlauf der Adsorptionsisotherme kennen zu lernen. Auf Grund der experimentellen Untersuchung ergab sich hierfür folgende einfache Beziehung:

$$a x = \lambda \frac{a - x}{v} a m \quad , \tag{1}$$

wobei λ eine von der Kohlenmenge unabhängige Größe ist. Integriert ergibt die obige Gleichung:

$$\frac{v}{m} \ln \frac{a}{a - x} = \lambda \ . \tag{2}$$

Diese Beziehung erwies sich für die verschiedensten Werte von m und a bei Lösungen von Essigsäure und Bernsteinsäure als gültig, wie z. B. folgende Tabelle zeigt:

Adsorbierender Stoff: Blutkohle, mit Säuren gereinigt;
Gelöster Stoff: Essigsäure.

m (in g)	v in (ccm) in dnen	a bzw. (enthalten waren)	$a - x$ Millimole	λ
0,689	50	10,458	9,553	6,57
0,791	50	10,458	9,461	6,33
1,577	100	20,916	18,812	6,72
1,691	100	20,916	18,655	6,77
1,647	150	31,374	29,101	6,85
3,208	150	31,374	27,170	6,73
2,941	200	41,832	38,035	6,47
3,020	200	41,832	37,830	6,66

Aus dieser Zusammenstellung geht ferner hervor, daß λ eine Funktion des Verhältnisses von a und v ist, denn bleibt dieses konstant, so ist auch λ konstant. Für ein wechselndes Verhältnis von a zu v wurde empirisch folgende Gleichung gefunden:

$$\lambda = \frac{v}{m} \ln \frac{a}{a - x} = \alpha \left(\frac{a}{v}\right)^{-\frac{1}{n}} , \tag{3}$$

wobei α und n Größen sind, die bloß von der Temperatur und der Art des gelösten Stoffes abhängen.

Wird diese Gleichung der Isotherme in Reihen entwickelt, so ergibt sich zunächst für

$$\frac{v}{m} \ln \frac{a}{a - x} = \frac{v}{a} \cdot \frac{x}{m} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \frac{x}{a} + \ldots \right\} = \alpha \left(\frac{a}{v}\right)^{-\frac{1}{n}} ,$$

daher

$$\frac{x}{m}\left\{1+\frac{1}{2}\frac{x}{a}+\ldots\right\} \mp \alpha\left(\frac{a}{v}\right)^{1-\frac{1}{n}} = \alpha\left(\frac{a}{v}\right)^{\frac{1}{q}},$$

wo

$$\frac{1}{q} = 1 - \frac{1}{n}.$$

Der Ausdruck

$$\alpha\left(\frac{a}{v}\right)^{\frac{1}{q}}$$

entwickelt gibt ferner:

$$\alpha\left(\frac{a}{v}\right)^{\frac{1}{q}} = \alpha\left(\frac{a-x}{v}\right)^{\frac{1}{q}}\left\{1+\frac{1}{2}\frac{x}{a}+\ldots\right\}$$

folglich:

$$\frac{x}{m} = \alpha\left(\frac{a-x}{v}\right)^{\frac{1}{q}} \cdot \frac{1+\frac{1}{q}\frac{x}{a}+\ldots}{1+\frac{1}{2}\frac{x}{a}+\ldots}.$$

Werden die zweiten Glieder vernachlässigt, so erhält man die Gleichung

$$\frac{x}{m} = \alpha\left(\frac{a-x}{v}\right)^{\frac{1}{q}}$$

und da $\frac{a-x}{v}$ die Gleichgewichtskonzentration c bedeutet, besteht zwischen ihr und der Oberflächenkonzentration $\frac{x}{m}$ folgendes einfache Verhältnis:

$$\frac{x}{m} = \alpha c^{\frac{1}{q}}. \tag{4}$$

Diese Beziehung zwischen c und $\frac{x}{m}$ drückt sich also durch eine ähnliche Formel aus, wie sie schon an früherer Stelle (s. p. 114) als für die Adsorptionsvorgänge charakteristisch erkannt wurde.

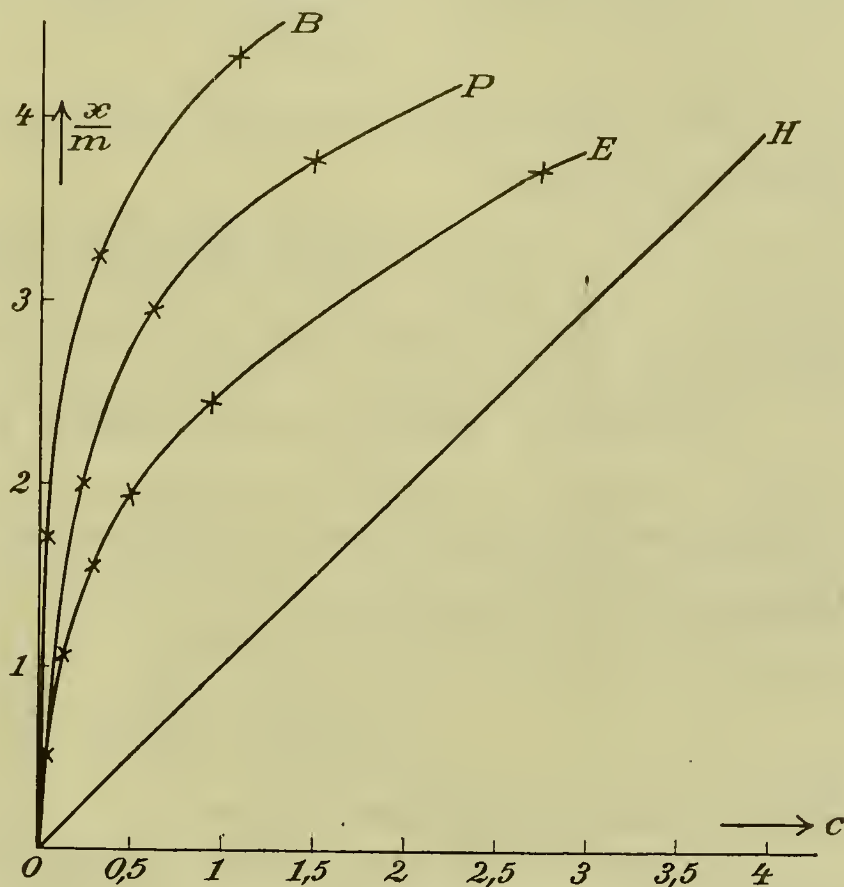
Die Gültigkeit dieser Gesetzmäßigkeiten prüfte FREUNDLICH an einem überaus umfangreichen experimentellen Material, indem für die Adsorption in Lösungen verschiedener Stoffe durch Kohle bei konstanter Temperatur die bei verschiedenen Werten von c sich einstellenden Werte für $\frac{x}{m}$ ermittelt wurden.

Folgende Tabelle gibt z. B. die für die Adsorption von Essigsäurelösungen durch Blutkohle bei 25° gefundenen Werte:

c in Millimolen im ccm	$\frac{x}{m}$ in Millimolen pro g
0,0181	0,467
0,0309	0,624
0,0616	0,801
0,1259	1,11
0,2677	1,55
0,4711	2,04
0,8817	2,48
2,785	3,76

Der Adsorbtionskoeffizient, als welchen man nach dem Vorgange OSTWALDS[1] das Verhältnis $c : \frac{x}{m}$ bezeichnen kann, ist also keineswegs konstant, sondern nimmt mit steigender Konzentration in der Lösung ab. Dies zeigt sich deutlicher, wenn die Adsorptionsisotherme graphisch dargestellt wird, indem die Konzentrationen c als Abszissen, die Oberflächenkonzentrationen $\frac{x}{m}$ als Ordinaten eines rechtwinkligen Koordinatensystems aufgetragen werden.

Figur 17 zeigt den Verlauf derartiger Isothermen; *OH* ist die Linie, die einer Verteilung nach dem HENRYschen Satze entsprechen würde, *OE* ist die aus obiger Tabelle (p. 115) für die Adsorption von Essigsäure sich ergebende Isotherme, *OP* und *OB* sind ferner Isothermen, die auf analoge Weise für die Adsorption von Propionsäure, bzw. Bernsteinsäure durch Kohle ermittelt wurden.



Figur 17.
Adsorptionsisothermen für Kohle bezüglich organischer Säuren (nach FREUNDLICH).

Es mag schon hier darauf aufmerksam gemacht werden, daß der Verlauf dieser Adsorptionskurve ein überaus charakteristischer ist und sich bei Adsorptionsvorgängen der verschiedensten Art in ähnlicher Weise wiederfindet.

Die Werte für α und $\frac{1}{q}$ ermittelte FREUNDLICH für die einzelnen Versuchsreihen nach einer graphischen Methode; es ergab sich, daß der Exponent $\frac{1}{q}$ unabhängig von der Natur des Lösungsmittels, gelösten Stoffes und adsorbierenden Stoffes (Kohle, Seide, Baumwolle, Wolle) in ziemlich engen Grenzen (zwischen 0,5—0,8) variiert.

Für den Einfluß der Natur des Lösungsmittels und des gelösten Stoffes ergaben sich folgende Regeln. In wässerigen Lösungen stark dissoziierter und Hydroxylionen abspaltender Stoffe gilt die Adsorptionsisotherme nicht. In wässeriger Lösung werden anorganische Salze mäßig stark, organische Salze, anorganische Säuren und Stoffe, in denen Hydroxylgruppen angehäuft sind, wie Rohrzucker schwach adsorbiert; aliphatische Säuren und aromatische Säuren, welche die Sulfogruppe enthalten, werden mittelstark, aromatische Säuren, Chlor, Brom, Phenylthioharnstoff endlich sehr stark adsorbiert. In organischen Lösungsmitteln (Alkohol, Äther, Anisol, Benzol, Aceton) sind die Adsorptionen klein oder nur mäßig stark. Die Natur des festen adsorbierenden Stoffes erwies sich für die Adsorption als praktisch nebensächlich, denn organische Säuren wurden von Seide in derselben Reihenfolge adsorbiert wie von Kohle.

Der Einfluß der Temperatur auf die Adsorption erwies sich als sehr gering. Essigsäure wurde in wässeriger Lösung bei 0^0 beinahe ebenso adsorbiert wie bei 25^0, auch für wässerige Pikrinsäurelösung und Farbstoffe nimmt der Wert

[1] Lehrb. d. allgem. Chem. 2. Aufl. II, 3. p. 352.

von $\frac{1}{n}$ mit der Temperatur nur wenig ab. Hingegen ist bei wässeriger Lösung von Essigsäure die thermische Änderung der Adsorption beträchtlicher, wie folgende Tabelle zeigt:

Essigsäure in Wasser

t	$\frac{1}{n}$
0^0	0,550
25^0	0,526
$50{,}2^0$	0,394
$93{,}8^0$	0,185

Die Abhängigkeit der Werte von λ von der Temperatur t läßt sich durch folgende Gleichung

$$\lg \lambda_t = \lg \lambda_o - \gamma \left[\lg \left(\frac{a}{v} \right) \right] t \qquad (5)$$

ausdrücken, worin λ_0 der λ-Wert für 0^0 und γ eine Konstante ist.

In ähnlicher Weise, wie die γ-Werte, ändern sich auch die Werte von $\frac{x}{m}$ (Oberflächenkonzentration) mit der Temperatur; die Werte $\frac{a}{v}$ hingegen folgen bei konstantem λ der Beziehung:

$$\left(\frac{a}{v}\right)_t = \left(\frac{a}{v}\right)_o - (\varrho - \varrho' \cdot \lambda) Z \quad , \qquad (6)$$

wobei ϱ und ϱ' Konstanten sind.

In einer Reihe von Fällen konnte beobachtet werden, daß die adsorbierende Kohle gewisse Reaktionsbeschleunigungen, Oxydationen, Esterifizierungen organischer Säuren in alkoholischer Lösung sowie Zersetzungen verursacht. Diese Reaktionen an der Oberfläche verursachten Veränderungen der Werte für c und λ und demgemäß verschiedene Unregelmäßigkeiten der Versuchsergebnisse.

Aus den eben erörterten experimentellen Ergebnissen lassen sich einige wichtige theoretische Folgerungen über den Adsorptionsvorgang ziehen. Es wurde bereits früher der Ansicht von Lagergreen (vgl. p. 112) Erwähnung getan, der zufolge die Theorie der Adsorption auf die Eigenschaften einer stark komprimierten Flüssigkeitshaut zurückzuführen wäre. Andererseits führten G. Quincke[1] und J. J. Thomson[2] die Adsorption auf Vorgänge der Benetzung zurück.

Der Vorgang der Benetzung vollzieht sich durch die Wechselwirkung dreier Oberflächenspannungen: jener für „fest-gasförmig" (sg), „fest-flüssig" (sf) und „flüssig-gasförmig" (fg), die alle, wie aus allgemeinen Betrachtungen hervorgeht, positiv sind. Bei der Benetzung verschwindet die Oberfläche „fest-gasförmig" und es entstehen zwei neue Oberflächen „fest-flüssig" und „flüssig-gasförmig". Als Bedingung für die Benetzung ergibt sich nun die Beziehung:

$$(sg) > (sf) + (fg) \quad .$$

Für den Adsorptionsvorgang kommt es indes, wie Freundlich ausführt, nicht auf (sg) und (fg), sondern vor allem auf die Oberflächenspannung „fest-flüssig" an, denn sie ist die einzige Größe, welche sich bei der Adsorption ändert. Obzwar diese Oberflächenspannung (sf) nur in vereinzelten Fällen gemessen

[1] Ann. d. Phys. (3) **2**. 145. 1877. — [2] Proceed. of the Cambr. Phil. Soc. **6**. 1889.

wurde, und von ihr nur mit Sicherheit bekannt ist, daß sie positiv ist, läßt sich unter gewissen Voraussetzungen auf Grund thermodynamischer Betrachtung folgendes schließen: Die Oberflächenenergie an der Grenze „fest-flüssig" strebt als potentielle Energie einem Minimum zu; sie ist das Produkt aus Oberflächengröße und -spannung, da erstere sich nicht ändern kann, wird sich nur die Spannung (*sf*) zu verkleinern suchen. Verringert daher ein gelöster Stoff die Spannung (*sf*) mit steigender Konzentration in der Lösung, so wird er das Bestreben haben, seine Konzentration an der Oberfläche zu vermehren. Erniedrigt also ein Stoff in Lösung die Oberflächenspannung (*sf*), so muß er adsorbiert werden und umgekehrt.

Diese Beziehung hat bereits W. GIBBS[1] erkannt, der in folgender Weise einen unter gewissen Voraussetzungen gültigen analytischen Ausdruck für dies Ergebnis aufstellte:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT}\frac{d\sigma}{dC}, \qquad (7)$$

worin Γ den Überschuß an gelöstem Stoff, der wirklich an der Oberfläche vorhanden ist, über jene Menge, die dort wäre, wenn die Konzentration sich gleichmäßig bis zur Grenzfläche ausdehnen würde, pro Flächeneinheit gerechnet, σ die Oberflächenspannung, C die Gesamtkonzentration $\frac{a}{v}$, R und T die Gaskonstanten bedeuten.

Durch sinngemäße Verbindung der empirisch gefundenen Ergebnisse, welche in Gleichung (3) ihren Ausdruck finden, mit der auf Grund thermodynamischer Betrachtungen gefundenen Beziehung (7) gelangt man zu einer Reihe von Schlüssen über den Adsorptionsvorgang, über deren Ableitung auf die ausführliche Darlegung FREUNDLICHS verwiesen werden muß. Hier möge bloß eine gedrängte Zusammenstellung der wichtigsten Ergebnisse Raum finden.

Bereits W. GIBBS machte darauf aufmerksam, daß sich als Folgerung aus (7) die Beziehung ergibt: Kleine Mengen eines gelösten Stoffes können die Oberflächenspannung wohl stark erniedrigen, nicht aber stark erhöhen. Hieraus ergaben sich einige, durch experimentelle Beobachtung bestätigte Schlußfolgerungen. So konnte vorausgesehen werden, daß negative Adsorptionen (vgl. p. 113) selten und, wenn überhaupt vorhanden, sehr klein sind; so wurde ein Stoff A (Essigsäure) im Lösungsmittel B (Anisol) und umgekehrt B, im Lösungsmittel A gelöst, durch Kohle adsorbiert. Nur in Stoffen mit großer Oberflächenspannung (*sf*) treten starke Adsorptionen ein; und zwar werden bei Lösungen, deren Lösungsmittel große (*sf*) besitzen, Stoffe umso stärker adsorbiert, je kleiner ihre eigene Oberflächenspannung ist. In einem Stoff von kleiner (*sf*) sind die Adsorptionen überhaupt gering. Diese Beziehungen gehen aus folgenden experimentellen Ergebnissen hervor:

Durch Kohle:

Starke Adsorption	Schwache Adsorption
	Anorganische Salze in Wasser
	Anorganische Säuren in Wasser
Phenylthioharnstoff in Wasser	Zucker in Wasser
Benzoesäure in Wasser	Benzoesäure in Aceton
Benzoesäure in 10 %iger Glaubersalzlösung	
Brom in Wasser	Brom in Äther
Brom in Schwefelsäure	
	Essigsäure in Wasser
	Essigsäure in Äther

[1] Thermodynamische Studien. p. 271, 277, 321.

Weiter ließ sich aussagen, daß das starke Ansteigen der Oberflächenkonzentration bei kleinen Konzentrationen in der Lösung, (welches sich in der Gestalt der Adsorptionsisotherme ckarakterisiert), darauf zurückzuführen ist, daß kleine Mengen eines gelösten Stoffes die Oberflächenspannungen relativ viel stärker vermindern als größere. Da sich ferner der Einfluß des festen adsorbierenden Stoffes als praktisch unwesentlich erwies (vgl. p. 117), ließ sich die Oberflächenspannung (sf) als eindeutige Funktion der Konzentration $\frac{a}{v}$ auffassen; bei konstantem $\frac{a}{v}$ und variablen m (vgl. p. 115) blieb daher die Oberflächenspannung konstant.

Endlich konnte beobachtet werden, daß die Adsorbierbarkeit eines Stoffes in wässeriger Lösung [bzw. die Größe von (sf)] mit einer Reihe anderer Eigenschaften desselben zusammenhängt. Er wird z. B. in Wasser im allgemeinen umso stärker adsorbiert, je stärker er (fg) erniedrigt, die Kompressibilität und Lösefähigkeit erhöht usw.

b) Die Absorption des Wassers in Hydrogelen.

Im Verlaufe der Untersuchung einiger Oxydhydrate (Zinnoxyd-, Siliciumdioxyd-, Mangandioxydhydrat) zum Zwecke der Feststellung ihrer chemischen Zusammensetzung fand J. M. van Bemmelen,[1] daß die Mengen darin enthaltenen „Hydratwassers" variable Zahlen, zufällige Größen sind, die nur für bestimmte Temperaturen und Feuchtigkeitszustände des umgebenden Mediums gelten. Die Hydrate nehmen, falls sie durch Trocknen Wasser verloren hatten, aus feuchter Luft wieder Wasser auf, wobei ein gewisser Gleichgewichtszustand erreicht wird. Die Wasseraufnahme hängt insbesondere von molekularen Veränderungen ab, welche beim Erhitzen des betreffenden Oxydhydrats vor sich gehen und auf das Bindevermögen, die Stärke der Bindung sowie die Menge neuerlich gebundenen Wassers wesentlichen Einfluß ausüben.

In einer weiteren Untersuchung[2] wurde gezeigt, daß das Wasser mit den Gelen als „Absorptionsverbindung" vereinigt ist, die Verbindung mit Wasser ist inkonstant, die Substanz stellt sich in Gleichgewicht mit dem darüberstehenden Wasserdampf, dieses Gleichgewicht ist von Druck und Temperatur abhängig. Die folgende Zusammenstellung zeigt einige der gefundenen Zahlenangaben für das enthaltene Wasser.

	Hydrogel von SiO_2	Hydrogel von SnO_2	Hydrogel von Al_2O_3	Hydrogel von Fe_2O_3
Soeben trocken geworden (± 15°)	± 4,4 H_2O	± 3,0 H_2O	5—6 H_2O	> 6 H_2O
An der Luft verblieben (± 15°)	1,5 H_2O	2,6 H_2O	± 4,4 H_2O	± 5—4 H_2O
Im trockenen Raum (± 15°)	0,5 H_2O	1,0 H_2O	2,6 H_2O	1,6 H_2O
Bei 100°	0,2 H_2O	1,0 H_2O abnehmend bis 0,6 H_2O	2,3 H_2O	1,2 H_2O abnehmend bis ± 1,0 H_2O

Hieraus geht weiter hervor, daß, je mehr Wasser ein Hydrogel enthält, desto schwächer dieses gebunden ist. Wird umgekehrt ein Hydrogel zersetzt, so bietet es der Zersetzung größeren Widerstand, je nachdem mehr Wasser ausgeschieden ist. Dabei tritt bisweilen ein wirkliches chemisches Hydrat auf, das

[1] Ber. **11.** 2232. 1878; **13.** 1466—1469. 1880. — [2] Landw. Vers. Stat. **35.** 69—136. 1888; speziell p. 70—74.

innerhalb einer gewissen Temperatur konstant bleibt und einer bestimmten atomistischen Zusammensetzung entspricht.

Wirkliche hydratische Oxyde besitzen dagegen, wie VAN BEMMELEN[1] speziell für Berylliumoxydhydrat, $BeO \cdot H_2O$,[2] und Aluminiumoxydhydrat, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$,[3] gezeigt hat, falls sie in kristallisiertem Zustande aus ihren Lösungen abgeschieden werden, eine ganz bestimmte Zusammensetzung, die einer chemischen Formel entspricht und sind bis zu einer gewissen Temperatur und einem gewissen Dampfdruck beständig.

In einer Reihe weiterer Arbeiten wurde für die Hydrate des Zinnoxyds,[4] des Eisenoxyds[5] und Chromoxyds[6] erwiesen, daß sie gleichfalls aus amorphen, wasserhaltigen Absorptionsverbindungen bestehen.

In ausführlicher Weise wurden von J. M VAN BEMMELEN und E. A. KLOBBIE[7] die bei verschiedenen Prozessen entstehenden, bis dahin fälschlich als wahre Hydrate bezeichneten wasserhaltigen Eisenoxyde untersucht. Beinahe in allen Fällen — so z. B. beim Gefrierenlassen von gefälltem gelatinösen Eisenoxyd,[8] aus Nitroprussidnatrium, aus Kalium- und Ammoniumnitrosoferrosulfür,[9] aus Kalium- oder Natriumferrit, — wurden amorphe, unbestimmte Verbindungen von Eisenoxyd mit Wasser gefunden. Nur unter ganz bestimmten Versuchsbedingungen bildet sich tatsächlich ein kristallinisches Hydrat, so durch Zersetzung der hexagonalen Platten des Natriumferrits durch Wasser bei 15°. (Vgl. hierüber auch die später, p. 129, erörterte Arbeit von RUFF). Auch der natürlich vorkommende Göthit ist ein wirkliches Hydrat von der Zusammensetzung $Fe_2O_3 \cdot H_2O$.

Es geht aus allen diesen Arbeiten hervor, daß das Wasser in den kolloidalen Hydroxyden nicht chemisch gebunden, sondern auf eigentümliche Weise im Kolloidalgebilde absorbiert ist. Die chemischen Formeln, welche man Substanzen, die nur eingetrocknete Hydrogele sind, zuschreibt (wie z. B. $Al_2(OH)_6$, $Fe_2(OH)_6$ usw.), sind demzufolge unrichtig.

Entwässerung des Hydrogels der Kieselsäure.

Die genaue Darlegung der Bindung des Wassers in dem Gel der Kieselsäure verdanken wir den Ergebnissen ausführlicher und systematischer Experimentalarbeiten von J. M. VAN BEMMELEN.[10]

Die Untersuchung betrifft die Vorgänge bei der Entwässerung und Wässerung einer Kieselsäuregallerte, also die Bestimmung der Isotherme des Systems: Kolloidales Siliciumdioxyd + Wasser bei 15°.

In dieser Arbeit geht VAN BEMMELEN noch von NÄGELIS Micellartheorie aus, indem er Gele als Niederschlagsmembranen ansieht, die ein Maschenwerk amorph zusammenhängender Teile bilden, mit einer Flüssigkeit (micellares Imbibitionswasser) aufgequollen sind und außerdem einen Teil dieser Flüssigkeit (kapillares Imbibitionswasser) bloß einschließen. Unter ganz bestimmten Umständen kann das Gel, wie es sich aus der Lösung abscheidet, ein chemisches Hydrat sein (z. B. $MgO \cdot H_2O$), sonst ist es anhydrisch. Die Koagulation, also der Übergang aus der kolloidalen Lösung zu einem Maschenwerk von Micellenverbänden mit Imbibitionswasser ist graduell. Die Imbibitionsflüssigkeit durch-

---

[1] Rec. Trav. Chim. Pays-Bas. **7.** 37—68. 1888; speziell p. 57—59. — [2] J. f. prakt. Chem. (2) **26.** 227—246. 1883. — [3] Rec. Trav. chim. Pays-Bas. **7.** 75—87. 1888. — [4] Rec. Trav. chim. Pays-Bas. **7.** 87—106. 1888. — [5] Rec. Trav. chim. Pays-Bas. **7.** 106—114. 1888. — [6] Rec. Trav. chim. Pays-Bas. **7.** 114—118. 1888. — [7] J. f. prakt. Ch. (2) **46.** 497—529. 1892. — [8] Verschiedene Autoren, so WITTSTEIN, Vierteljahrsschr. f. Pharm. **2.** 373. 1853; LE ROY, Journ. f. Pharm. **25.** 359. 1853; LIMBERGER, Vierteljahrsschr. f. Pharm. **1.** 275; **2.** 372. 1853 geben an, daß sich hierbei ein kristallinisches Hydrat bildet. — [9] Nach F. ROUSSIN, Ann. Chim. (3) **52.** 385. 1858, entsteht hieraus ein wahres Hydrat; die ältere Literatur über „Eisenoxydhydrate" findet sich bei RUFF, Ber. **34.** 3417, Fußnote. 1902. — [10] Z. anorg. Ch. **13.** 233—356. 1896.

dringt die Substanz vollständig, so daß bei erneuter Imbibition des getrockneten Gels die absorbierte Flüssigkeit nicht oberflächlich anhängt, sondern den Micellenverband gänzlich durchdringt. Die adsorbierten Wassermengen sind ziemlich beträchtlich, ein ziemlich festes Kieselsäuregel enthält z. B. noch immer etwa $8\,H_2O$ auf $1\,SiO_2$.

Die Vorgänge der Entwässerung und Wiederwässerung von Gelen vollziehen sich nun so, daß die Geschwindigkeit der Entwässerung und die Konzentration der Gasphase (= Dampfspannung) stetig abnehmen, während bei der Wiederaufnahme des Wassers diese Größen stetig zunehmen. Die Menge der ursprünglich gebundenen oder nach der Entwässerung wieder aufgenommenen Imbibitionsflüssigkeit ist ferner in bedeutendem Maße von der Mikrostruktur des Gels und von den Änderungen derselben durch Eintrocknen, Hitze oder Absorption anderer gelöster Substanzen abhängig.

Ein deutliches Bild der allmählichen Änderungen des Hydrogels während der Entwässerungs- und Wiederwässerungsvorgänge ergibt die experimentelle Bestimmung der Isotherme (Kurve der Dampfspannungen als Funktion der Wassergehalte), denn der Verlauf dieser Kurve gibt Aufschluß über die Fragen, ob der Gang der Entwässerung kontinuierlich ist, ob dabei Sprünge oder Unregelmäßigkeiten vorkommen, endlich ob der Prozeß ganz oder nur teilweise umkehrbar ist.

Als Versuchssubstanzen wurden Hydrogele der Kieselsäure aus verschieden konzentrierten Lösungen bereitet und äußerst sorgfältig gewaschen. Der Zustand dieser Gele hinsichtlich des Grades ihrer Verteilung (Klumpen, Körner oder feines Pulver) erwies sich für das Ergebnis der Untersuchung als gleichgültig.

Um das Gleichgewicht des betreffenden Gels mit verschiedenen Konzentrationen der Gasphase zu erhalten, wurde es in Exsikkatoren über verdünnter Schwefelsäure (von $H_2SO_4 \cdot 90\,H_2O$ bis $H_2SO_4 \cdot {}^1/_4\,H_2O$ in etwa 36 Verdünnungen), deren Dampfspannung bekannt war, bei konstanter Temperatur getrocknet. Zur Ermittelung des Wassergehalts wurde die Substanz stündlich, täglich, mitunter nach längerer Zeit gewogen. Gleichgewichtszustände wurden nur nach Tagen oder Wochen erreicht, völliges Gleichgewicht stellte sich erst nach sehr langer Zeit ein, doch hat die Erfahrung gelehrt, daß bei langsamen Entwässerungsvorgängen unter nicht zu großen Druckdifferenzen das Gleichgewicht praktisch in einigen Tagen erreicht wird.

Durch eine ungemein große Zahl von Einzelversuchen wurden die Angaben erhalten, nach denen sich die Isotherme bestimmen ließ. Bei allen Versuchen ergab es sich, daß diese Kurve gewisse Unregelmäßigkeiten aufweist, die sich unter den verschiedensten Bedingungen zeigen und auf bestimmte Faktoren hindeuten, die bei den Entwässerungs- und Wässerungsvorgängen von Hydrogelen eine maßgebende Rolle spielen.

Die in Figur 18 wiedergegebene Isotherme, welche experimentell bei einem frischen Gel, das etwa 100 Mol Wasser auf 1 Mol SiO_2 enthielt, bestimmt wurde, zeigt die wichtigsten auftretenden Erscheinungen:

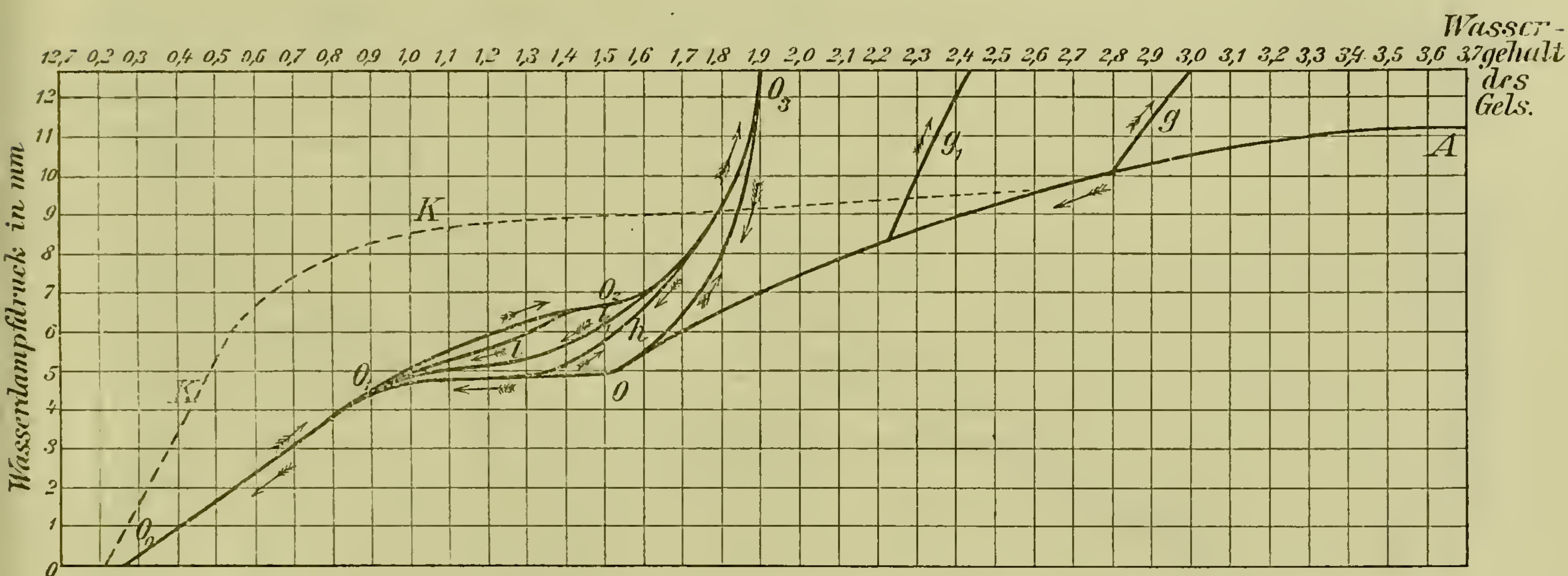
Die **Entwässerung** des Hydrogels verläuft nach der Kurve AOO_1O_0. Diese Kurve setzt sich aus zwei annähernd gleichmäßig verlaufenden Stücken AO und O_1O_0 und einem dazwischen liegenden Stücke OO_1 zusammen.

Längs des Kurventeiles AO ist die Entwässerung stetig, die Krümmung der Kurven ist bei höheren Dampfspannungen sehr gering, nimmt aber vom Dampfdruck 10 mm zu. Wichtig ist die Tatsache, daß eine Wiederwässerung des Gels von irgend einem Punkte der Kurve OA nur teilweise möglich ist, es wird auch bei höheren Spannungen nur wenig Wasser aufgenommen, der Vorgang ist also nicht umkehrbar, das Gel muß auf dem Wege AO bleibende Änderungen erlitten haben. Die Kurven g, g_1 in Figur 18 zeigen den Verlauf der Wiederwässerung von Punkten der Entwässerungskurve AO aus.

Im weiteren Verlauf der Entwässerung des Hydrogels zeigt sich, daß die

Isotherme, welche bis zum Punkte O stetig gekrümmt war, sich von da ab bis zum Punkte O_1 einer horizontalen Linie nähert, so daß also verhältnismäßig geringen Änderungen der Dampfspannung große Änderungen des Wassergehaltes entsprechen. Gleichzeitig tritt die Erscheinung auf, daß das Hydrogel, welches während des Verlaufes der Entwässerung in allen Teilen klar und wasserhell geblieben war, eben im Punkte O anfängt sich zu trüben, zunächst blau zu opalisieren, dann weiß mit Porzellanglanz, endlich opakweiß (kreideweiß) ohne Glanz zu werden. Nach dem Vorschlage VAN BEMMELENS wird dieser für das Gel so charakteristische Punkt als „Umschlag" bezeichnet. Erreicht die Isotherme den Punkt O_1, so tritt der umgekehrte Vorgang ein: die Trübung verschwindet allmählich, das Gel wird wieder porzellanartig, dann schwach opalisierend und endlich glashell.

Versucht man, von einem Punkte des Isothermenteiles OO_1 das Hydrosol wiederzuwässern, so zeigt es sich, daß die Kurve nicht zurück durchlaufen



Figur 18.

wird, die Änderung also ebenfalls nicht umkehrbar ist. Es muß daher im Verlaufe von OO_1 eine weitere Modifikation des Gels stattgefunden haben, die bei der Wiederwässerung noch nachwirkt. Setzt man das Gel in irgend einem Punkte zwischen OO_1 höheren Dampfspannungen aus, so verläuft die Wiederwässerung im Sinne der in Figur 18 angegebenen Kurve h.

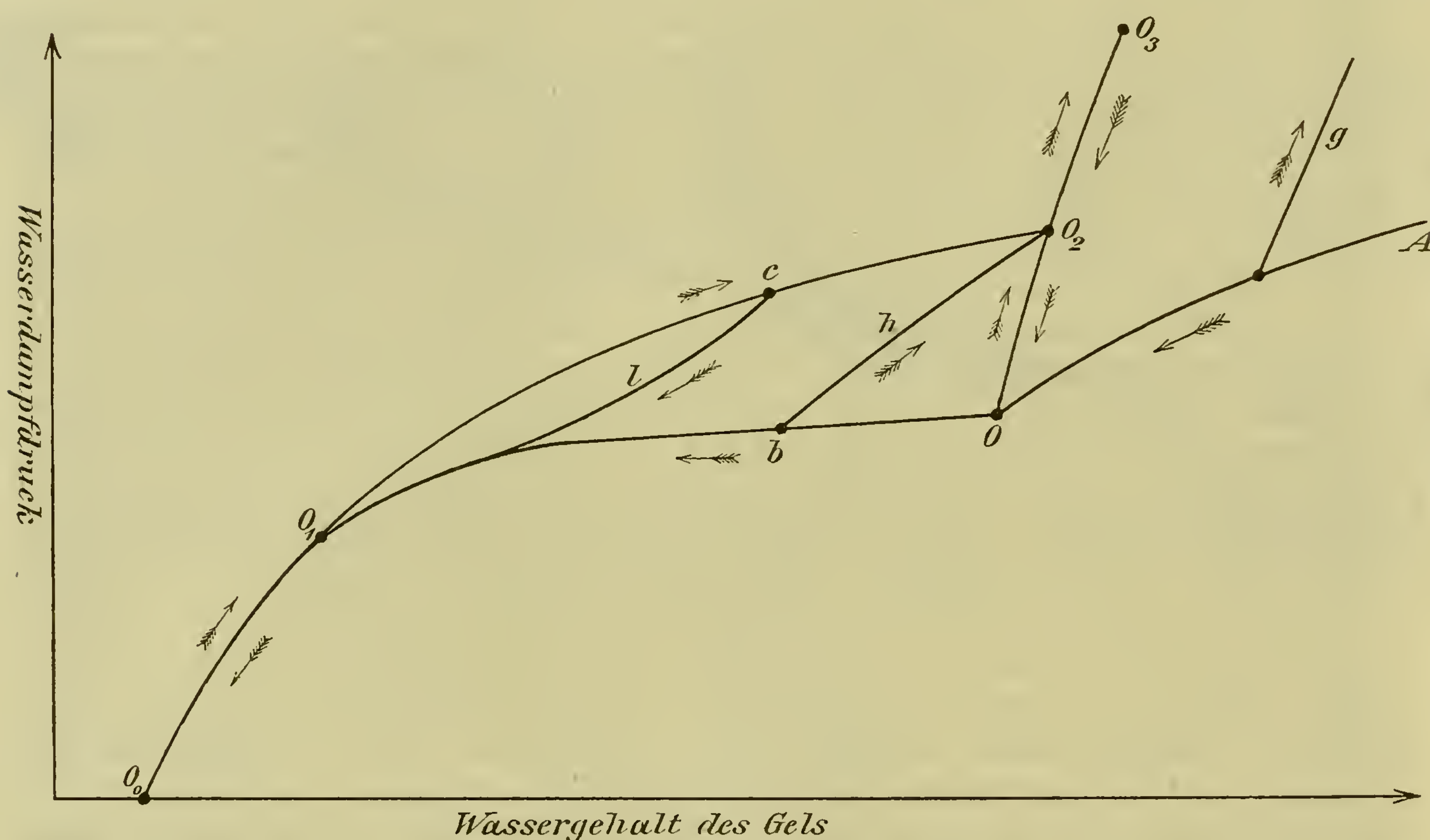
Wird hierauf die Entwässerung des Gels über den Punkt O_1 fortgesetzt, so erhält die Isotherme eine stärkere Krümmung und verläuft dann weiter bis zur vollständigen Entwässerung annähernd in gerader Richtung. Zu bemerken ist, daß die Lage des Isothermenteiles $O_1 O_0$ vom Umschlagspunkt O abhängt; bei je höherem Drucke dieser eintritt, umso länger wird der Kurventeil $O_1 O_0$. Die schematische Kurve K, welche in Figur 18 verzeichnet ist, deutet z. B. den Verlauf der Isotherme eines Gels an, bei dem der Umschlagspunkt schon zwischen 9 und 10 mm Dampfspannung erreicht wurde.

Der Kurventeil $O_1 O_0$ ist zum Unterschied von den beiden anderen Teilen der Isotherme umkehrbar, bei der Wiederwässerung durchläuft also die Isotherme von jedem Punkte aus wieder die Kurve bis O_1. (In der Figur ist die Umkehrbarkeit durch die beiden Pfeile $\rightleftarrows$ angedeutet.)

Vom Punkte O_0 aus, also dem über konzentrierter Schwefelsäure entwässerten Gel mit etwa $0 \cdot 2\, H_2O$, soll nun der Vorgang der **Wiederwässerung** verfolgt werden. Die Isotherme für diesen Prozeß ist $O_0 O_1 O_2 O_3$ in Figur 18 und setzt sich wieder aus drei Teilen, den stärker aufsteigenden Kurventeilen $O_0 O_1$ und $O_2 O_3$ sowie dem dazwischenliegenden flacheren $O_1 O_2$ zusammen. Die

Strecke $O_0 O_1$ fällt, wie schon aus dem früher Gesagten hervorgeht, vollständig mit $O_1 O_0$ der Entwässerung zusammen. Vom Punkte O_1 aus entfernt sich die Kurve mit einem ganz graduellen Übergang von der Entwässerungskurve und setzt sich bis zu einem Punkte O_2, wo der Wassergehalt nur $\pm 0 \cdot 2\, H_2O$ höher ist, als beim Umschlagpunkte O, wobei der Druck 2—3 mm höher ist, fort. Es zeigt sich also eine gewisse Abhängigkeit des Verlaufes der Wiederwässerung von der Lage des Umschlagpunktes O, gleichzeitig eine Übereinstimmung der Isothermenteile $O O_1$ mit $O_1 O_2$, welche sich auch durch Auftreten einer Trübung des Gels im Verlaufe von $O_1 O_2$ und Verschwinden derselben bei O_2 äußert. Das Kurvenstück $O_2 O_3$ endlich entspricht vollständig den durch Wiederwässerung im Verlaufe von AO entstehenden Kurven g, g_1, es wird bei ansteigendem Druck nur wenig Wasser aufgenommen, das sehr lose gebunden ist.

Bezüglich der Umkehrbarkeit der Änderungen während der Wiederwässerung wurden die folgenden Tatsachen beobachtet. Der Kurventeil $O_0 O_1$



Figur 19.

Schematische Isotherme des Hydrogels der Kieselsäure bei 15°.

ist, wie schon aus dem früher Gesagten hervorgeht, in jedem Punkte völlig umkehrbar. Die Kurve $O_1 O_2$ kann hingegen nicht in entgegengesetzter Richtung durchlaufen werden; wird von einem Punkte derselben ausgehend das Gel wieder entwässert, so entsteht eine Kurve, die nach O_1 zurückführt, wobei das letzte Stück so ziemlich in den Lauf der Kurve $O O_1$ fällt. Derartige Zwischenkurven sind in der Figur 18 als l, l_1 verzeichnet. Der Kurventeil $O_2 O_3$ ist endlich annähernd umkehrbar, was deutlicher aus der schematischen Figur 19 zu erkennen ist, welche den allgemeinen Verlauf und die Umkehrbarkeitsverhältnisse der gesamten, experimentell ermittelten Isotherme veranschaulicht.

Es ist schließlich noch der Vorgang der **Wiederentwässerung** des bis zu einem Dampfdruck von 12,7 mm wiedergewässerten Hydrogels (von Punkt O_3 der Figur 18 ausgehend) zu beschreiben. Sie verläuft längs der Kurven $O_3 O O_1 O_0$, wobei $O_3 O$ anfangs annähernd mit $O_2 O_3$ zusammenfällt, darauf tritt bei O derselbe Umschlag ein, wie er bei der ersten Entwässerung beschrieben wurde und der weitere Verlauf des Vorganges ist nun ebenso, wie bei der ersten Ent-

wässerung. Von O_0 aus kann also über $O_1 O_2 O_3$, dann über O und O_1 der ganze Kreislauf wiederholt in derselben Weise durchgemacht werden, und tatsächlich hat VAN BEMMELEN einen derartigen Kreislauf beim gleichen Gel sogar viermal experimentell verfolgt.

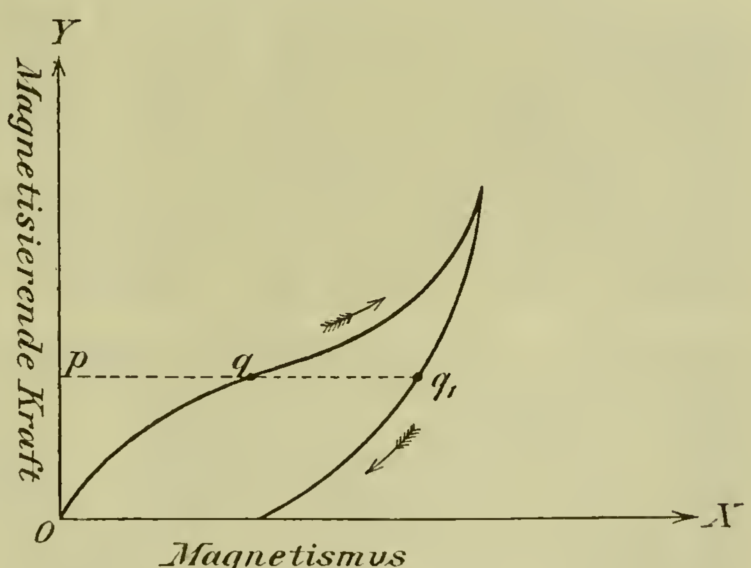
Für die Umkehrbarkeit der Teile des eben besprochenen Vorganges läßt sich bereits aus den bisherigen Angaben schließen, daß $O_3 O$ vollständig umkehrbar ist, während auf dem Kurvenstück OO_1 die Änderung nicht rückgängig gemacht werden kann, indem bei der Wiederwässerung in irgend einem Punkte dieses Prozesses eine Kurve h sich verfolgen läßt, die annähernd geradlinig verläuft und in O_2 endet.

Werden alle Vorgänge im Zusammenhange betrachtet, so lassen sich nun an Hand der schematischen Kurven in Figur 19 die folgenden Ergebnisse erkennen. Die Entwässerung von A bis O ist überhaupt nicht umkehrbar, die Gleichgewichtszustände auf diesem Kurventeil sind überhaupt nur einmal zu erreichen. Bei O gelangt das Gel in einen stationäreren Zustand, der wohl eine Umkehrung weiterer Zustandsänderungen gestattet, jedoch nicht geradeswegs, sondern auf einem Umweg. Die Isotherme der Entwässerung verläuft längs OO_1, eine Wiederwässerung von irgend einem Punkt b (in Figur 18) führt nach O_2, die weitere Entwässerung wieder nach O zurück. Im dritten Stadium (Kurve $O_1 O_0$) ist das Gel noch stabiler geworden, die Vorgänge sind ohne Umweg umkehrbar.

Die Wiederwässerung wird im Verlaufe der Isotherme $O_1 O_2$ wieder weniger stationär, nur auf einem Umweg umkehrbar, indem die Wiederwässerung von irgend einem Punkte c längs einer Kurve l verläuft, die nach O_1 führt. Erst auf $O_2 O_3$ wird die Wiederwässerung wieder ohne weiteres umkehrbar.

Der Kreislauf der Ent-, Wieder- und Wiederentwässerung läßt sich nur in der Richtung $OO_1 O_2 O$ durchlaufen, auch wenn man von O_1 oder O_2 ausgeht. Fängt die Wiederwässerung von irgend einem Punkte b auf der Kurve OO_1, die Entwässerung von einem Punkte c der Kurve $O_1 O_2$ an, so ergibt sich ein kleinerer Kreislauf, der jedoch ebenfalls nur in einer einzigen Richtung durchlaufen werden kann.

Diese Erscheinungen haben eine gewisse Ähnlichkeit mit der sogen. Hysteresis beim Magnetisieren und Entmagnetisieren des Eisens. Wird die magnetische Kraft auf der y-Achse, der erhaltene Magnetismus auf der x-Achse aufgetragen (vgl. Figur 20), so hat, wenn beim Magnetisieren $y = Op$, $x = pq$ ist, beim Entmagnetisieren x für denselben Wert von y einen höheren Wert pq_1. Die Magnetisierungs- und Entmagnetisierungskurven können, wie die eben besprochenen Isothermen des Hydrogels der Kieselsäure, nur in einer einzigen Richtung durchlaufen werden. Nach dem Vorgange VAN BEMMELENS werden daher auch derartige Nachwirkungen der früher durchlaufenen Zustände, die sich im Zurückbleiben des Gehaltes hinter den Änderungen des Druckes beim Hydrogel äußern, als Hysteresis bezeichnet.



Figur 20.

Die Hysteresis äußert sich in einer Reihe merkwürdiger Vorgänge, die VAN BEMMELEN ausführlich untersucht hat. So konnte dieser Forscher zwei Gele bestimmter Beschaffenheit in einem geschlossenen Raum nebeneinander stellen, bei denen Wasser von dem wasserärmeren nach dem wasserreicheren

Gel überging, bis sie gleiche Dampfspannung erreicht hatten. Dieser Fall konnte theoretisch vorausgesehen werden und fand durch das Experiment vollste Bestätigung.

Es bleibt nun noch die Frage, wie die Erscheinung des „Umschlags" zu erklären ist und welche Umstände den Eintritt des Umschlags und damit den ganzen Verlauf der Isotherme eines Hydrogels beeinflussen. Es mag hier erwähnt werden, daß bereits D. BREWSTER[1] beobachtete, daß die Stelle eines Tabaschirstückchens, auf welche man etwas Wasser brachte, weiß und undurchsichtig wurde. O. MASCHKE[2] fand beim Befeuchten von lufttrockener Kieselsäuregallerte mit Wasser, Alkohol, Äther usw., daß sie in bestimmten Stadien porzellanartig weiß wird, worauf sie jedoch bei weiterem Austrocknen ihr früheres Aussehen vollständig wiedererlangt. Er fand, daß das Weißwerden bei einem Wassergehalt von etwa 44 % eintritt.

BREWSTER erklärte nun den Eintritt des Umschlages als rein physikalische Erscheinung, hervorgerufen durch die Existenz zahlloser feiner Hohlräume im Tabaschir und den sehr geringen Brechungskoeffizienten der lufttrockenen Tabaschirsubstanz, der von dem der Luft nur wenig verschieden ist. Beim Benetzen sollen sich an die dünnen Porenwände Wasserschichten anlagern, wodurch infolge des Unterschiedes der Brechungsexponenten von Luft und Wasser die Masse undurchsichtig werden soll.

VAN BEMMELEN gibt in seiner mehrfach zitierten Abhandlung folgende Erklärung für die Erscheinung des Umschlages: Vom Punkte O (Figur 18 und 19) an findet eine Umwälzung im Bau des schon ziemlich festen Gels statt, indem eine neue Koagulation stattfindet. Die Kolloidteilchen ziehen sich von da ab fester zusammen und gehen in einen festeren Zustand über, werden dichter und erhalten dadurch ein kleineres Volum. Es müssen also Hohlräume entstehen, die teilweise mit Wasser, teilweise mit Luft gefüllt sind, wodurch nun die Trübung auftritt. Bei fortschreitender Entwässerung nähern sich die Kolloidteilchen wieder, so daß die leeren Räume verschwinden und das Gel in O_1 wieder optisch homogen wird.

O. BÜTSCHLI[3] fand ferner, daß im Moment des Umschlages eine mikroskopisch sichtbare feinwabige Struktur auftritt, die beim späteren Glasigwerden wieder verschwindet. Auf Grund dieser Beobachtung und anderweitiger theoretischer Erwägung stellte er[4] für die Umschlagserscheinung die Theorie auf, daß sie auf der Entstehung von Luftbläschen im Gel beruht, welche beim Austrocknen in den Waben auftreten und bei einer gewissen Größe optisch wirksam werden. Bei einer gewissen Dünne der Gerüstwände und der darauf befindlichen Wasserschichten nimmt jedoch ihre Sichtbarkeit ab und erlischt schließlich ganz. Die Erscheinung hängt also mit der ungemeinen Dünne der Hohlraumwände, welche nach der Berechnung unter 0,2 μ bleibt, zusammen. Werden die Wände durch weitere Austrocknung noch dünner, so erscheint die Masse trotz ihrer inhomogenen Natur und Hohlraumbildung homogen und glasig durchsichtig. BÜTSCHLI teilt daher die Ansicht VAN BEMMELENS, daß beim Umschlag eine Art neuer Koagulation oder Spaltung der Gelsubstanz in zwei verschieden wasserhaltige Bestandteile eintrete, nicht und bestreitet die Annahme, daß das Auftreten der Durchsichtigkeit nach dem Umschlage durch Verschwinden der leeren Räume im Gewebe zu erklären sei. Es zeigt sich nämlich, daß ein wieder durchsichtig ge-

---

[1] Philos. Trans. Roy. Soc. London. **2.** 263. 1819; Edinburgh Journ. of science. 1828. 285. — [2] Zeitschr. d. deutsch. geolog. Ges. 1855. 438; Ann. **221.** 549—578; **222.** 90—110. 1872. — [3] Verh. d. nat.-med. Ver. Heidelberg. N. F. **5.** 230—292. 1894. — [4] „Untersuchungen über die Mikrostruktur künstlicher und natürlicher Kieselsäuregallerten". Heidelberg. 1900. p. 304 ff.

wordenes Gel beim Eintauchen in Wasser viel mehr Luft austreten läßt, als ein trübes, übrigens beim fortgesetzten Entwässern an Volum nicht abnimmt,[1] was nach der Erklärung VAN BEMMELENS der Fall sein müßte.

Die Umstände, welche das Auftreten des Umschlages bei verschiedenem Wassergehalt und Druck beeinflussen, wurden von VAN BEMMELEN in ausführlicher Weise untersucht. Es kommen hier folgende Wirkungen in Betracht: 1. die Zeitwirkung, 2. der Gang der Entwässerung, 3. die Bereitungsweise, 4. die Temperatur.

Die Zeitwirkung äußert sich beim nicht entwässerten Gel so, daß bei längerer Zeitdauer der Umschlagspunkt bei höherem Wassergehalte eintritt. Das teilweise entwässerte Hydrogel zeigt eine mit der Zeit fortschreitende Verschiebung des Umschlagspunktes nach dem Gebiete der niedrigen Dampfdrucke, eine ähnliche Wirkung übt die Zeit auf gänzlich entwässerte Gele aus.

Hinsichtlich der Einwirkung des Ganges der Entwässerung wurde beobachtet, daß die schnellere Entwässerung das Auftreten des Umschlagspunktes eher verzögert als befördert.

Die Art der Bereitung des Gels, insbesondere die Konzentration der Lösung, aus der es ausgeschieden wurde, sowie sein Alter, beeinflussen in noch unbekannter Art den Eintritt des Umschlages.

Die Erhitzung ist eine Beschleunigung der Zeitwirkung, der Umschlagspunkt verschiebt sich also bei der Einwirkung höherer Temperaturen nach der Seite des geringeren Wassergehalts. Wie in einer späteren Abhandlung[2] gezeigt wurde, nimmt durch das Erhitzen das Absorptionsvermögen ab und geht endlich völlig verloren, was auf das Verschwinden der Hohlräume bei der Erhitzung zurückzuführen sein soll. BÜTSCHLI[3] fand hingegen, daß beim Glühen die Hohlräume keineswegs verschwinden, sondern im Gegenteil deutlicher werden und sich zu unregelmäßige Sphärolithen anordnen, wodurch auf einen tiefergehenden Umwandlungsprozeß geschlossen werden kann, dessen eigentliche Natur noch unbekannt ist. Ähnliche sphärolitische Gebilde wurden mikroskopisch in natürlich vorkommenden Opalen nachgewiesen. VAN BEMMELEN[4] bestimmte das spezifische Gewicht der Substanz, welche im Hydrogel der Kieselsäure die Wände des Gewebes bildet, zu ungefähr 2,5—3,0, andererseits jenes der geglühten Gelsubstanz zu 2,2, woraus folgt, daß beim Glühen keine Erhöhung des spezifischen Gewichts eintritt. Es scheint sich demnach beim Glühen das ganze Gewebe derart zusammenzuziehen, daß die Hohlräume allmählich verschwinden, wobei sich die Struktur in der von BÜTSCHLI festgestellten Weise ändert und Hohlräume in geringer Zahl bestehen bleiben können, jedoch durch die undurchdringlich gewordenen Wände des Gewebes vom weiteren Wasserzutritt abgeschlossen bleiben.

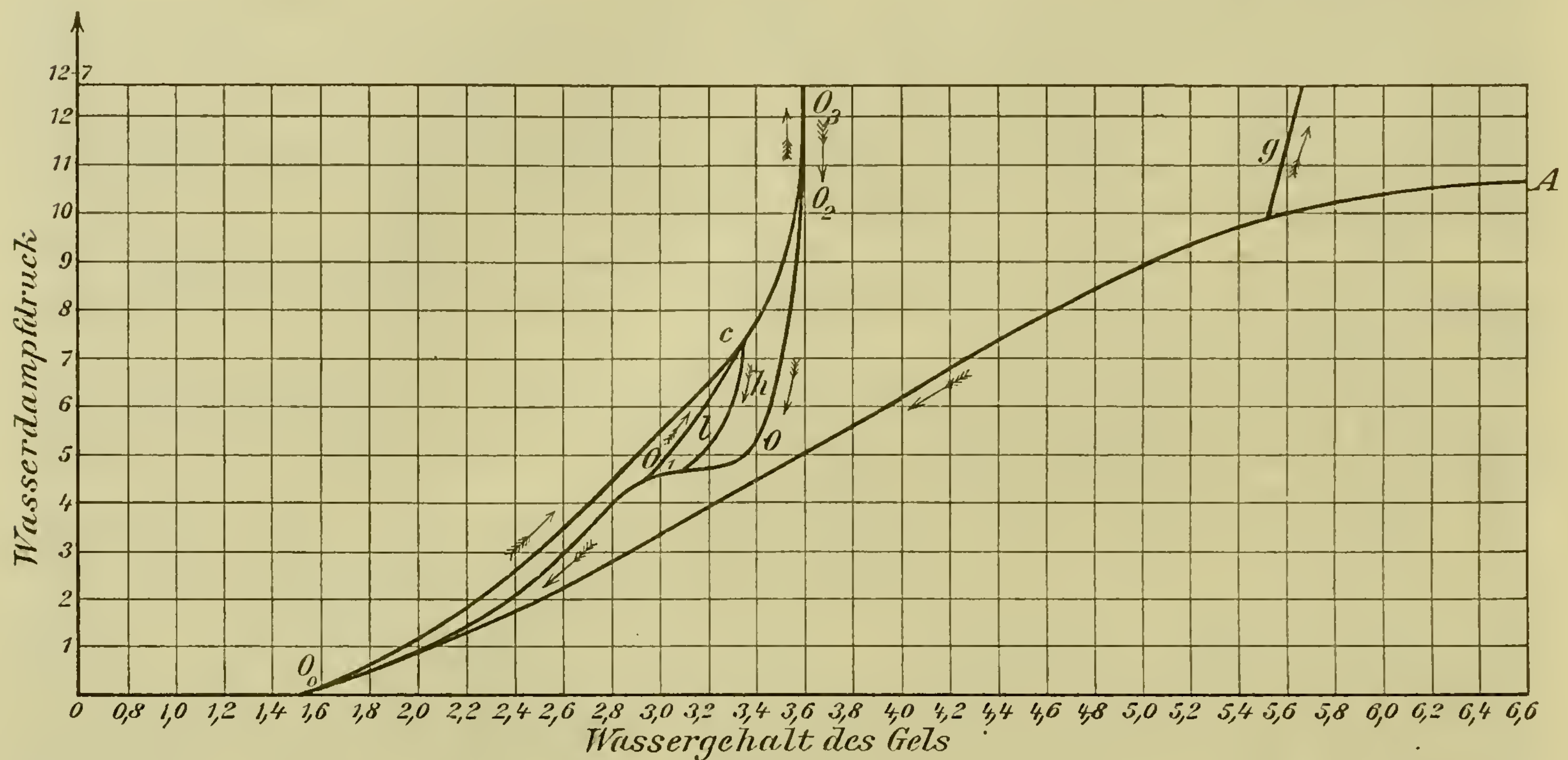
Faßt man die Ergebnisse dieser ausgedehnten Untersuchungen zusammen, so zeigt es sich, daß die beim graduellen Entwässern gefällter Kielsäurehydrogele auftretenden Zwischenstufen keineswegs bestimmten chemischen Formeln, also bestimmten „Kieselsäuren" entsprechen, sondern nur mehr oder weniger labile kolloidale Komplexe von $SiO_2 \cdot n\ H_2O$ sind, deren Wassergehalt nur von physikalischen und anderen äußeren Umständen abhängt. Gegenüber diesen Ergebnissen scheinen z. B. die theoretischen Voraussetzungen der neueren Arbeiten von G. TSCHERMAK,[5] wonach angeblich durch Zersetzung von Silikaten mit Salzsäure verschiedene Kieselsäuren entstehen (es werden deren fünf: Orthokieselsäure, Metakieselsäure, Leucitsäure, Granatsäure, Albitsäure, beschrieben), noch fraglich zu sein.

---

[1] Dies bestätigte VAN BEMMELEN, Z. anorg. Ch. **18**. p. 111. 1898. — [2] J. M. VAN BEMMELEN, Z. anorg. Ch. **18**. 98—146. 1898. — [3] „Untersuchungen über die Mikrostruktur". p. 335 ff. — [4] Z. anorg. Ch. **30**. 265—279. 1902. — [5] Z. phys. Ch. **53**. 349—367. 1905.

Entwässerung des Eisenoxydhydrogels.

In derselben Weise wie es eben für die kolloidale Kieselsäure beschrieben wurde, bestimmte VAN BEMMELEN[1] die Isotherme des kolloidalen Eisenoxyds bei 15°. Es zeigt sich, daß auch hier, wie bei allen Gelen, der Wassergehalt kontinuierlich mit der Dampfspannung abnimmt, doch hält das Ferrihydroxydgel das Wasser stärker absorbiert als das Hydrogel der Kieselsäure. Figur 21 veranschaulicht z. B. die Isothermen eines aus verdünnter Eisenchloridlösung gefällten,



Figur 21.

frischen Hydrogels; nach dem Verlaufe dieser Kurven lassen sich folgende Beziehungen erkennen. Die Entwässerungskurve ist AOO_0; auf AO ist der Entwässerungsprozeß nicht umkehrbar, O ist jedoch kein eigentlicher Umschlagspunkt wie bei der Kieselsäure, die Kurve verändert ihre Richtung nicht, wird aber von O an (bei $\pm$ 3,5 H_2O und einer Dampfspannung von 4—5 mm) bis O_0 umkehrbar, so daß jede Wiederwässerung auf dem Kurventeil OO_0 nach O zurückführt.

Die Wiederwässerungskurve von O_0 an verläuft über O_2 nach O_3; sie ist nicht umkehrbar, eine Wiederentwässerung von irgend einem Punkte *c* aus entspricht einer neuen Isotherme *h*. Das Kurvenstück $O_2 O_3$ ist umkehrbar.

Die Wiederentwässerungskurve $O_3 O_2 O_1 O_0$ ist jener der Kieselsäure ähnlich. In der Nähe des Punktes O nimmmt sie annähernd horizontale Richtung an und krümmt sich erst wieder bei O_1. Eine Wiederwässerung von irgend einem Punkte aus verläuft gemäß einer Zwischenkurve *l*.

Die Verhältnisse liegen also ganz ähnlich wie bei der Kieselsäure, auch die Erscheinungen der Hysteresis, des Einflusses der Bereitungsweise, der Zeit und Temperatur äußern sich in ganz analoger Weise.

Es ist dadurch bewiesen, daß auch das Ferrioxyd im allgemeinen keine wirklichen Hydrate, sondern nur variable Absorptionsverbindungen mit Wasser bildet. Die vielfachen Literaturangaben über verschiedene, bestimmt zusammengesetzte Eisenoxydhydrate[2], sowie auch die neueren Arbeiten von W. SPRING,[3] wonach sich durch Ausfällen von Ferrichlorid mit Ammoniak und Trocknen des

---

[1] Z. anorg. Ch. **20.** 185—211. 1899. — [2] Vgl. hierüber z. B. DAMMER, Handbuch der anorganischen Chemie. **3.** p. 202. — [3] Rec. trav. chim. Pays-Bas. **17.** 222. 1898.

Niederschlages ein definiertes Hydrat der Zusammensetzung $Fe_2O_3 \cdot 4H_2O$ bilden soll, sind daher mit den Eigenschaften der Kolloide unvereinbar.

Indes müssen hier die Ergebnisse der Untersuchung von O. RUFF[1] erwähnt werden, nach welchen das rote, kolloidale Eisenoxydhydrat unter hohem Druck relativ rasch in wirkliche, stabile Oxydhydrate überzugehen vermag. Solche wirkliche Hydrate sind Göthit und Brauneisenstein; letzterer stellt eine amorphe, gelbe Modifikation dar, deren Wassergehalt, zum Unterschied von den instabilen Modifikationen des kolloidalen Eisenhydroxydgels, selbst bei Temperaturen von 40—70° kaum beeinflußt wird.

Neuerdings hat VAN BEMMELEN[2] gezeigt, daß auch die verschiedenen Modifikationen der Zirkonsäure (Metazirkonsäure) nur kontinuierliche Übergänge des kolloidalen Hydrogels von ZrO_2, also Absorptionsverbindungen von variabler Zusammensetzung sind.

Wie schon an anderer Stelle erwähnt wurde, hatte VAN BEMMELEN seinen Anschauungen zunächst die hypothetische Annahme eines Micellengewebes in den Hydrogelen zugrunde gelegt, nahm jedoch später[3] auf Grund der Arbeiten BÜTSCHLIS das Bestehen einer wabigen Mikrostruktur (vgl. p. 89) an, in welcher die Ursache der meisten Eigentümlichkeiten des Kolloidalzustandes zu suchen wäre.

Aus allen diesen Arbeiten geht hervor, daß das Wasser in den Kolloiden nicht chemisch nach bestimmten Proportionen, sondern als Absorptionsverbindung gebunden ist, deren Zusammensetzung kontinuierlich von der Temperatur, der Dampfspannung und dem molekularen Bau des Kolloids — (der je nach Bereitung, Alter usw. verschieden ist) — abhängt. Die Flüssigkeit, welche das Kolloidgewebe einschließt, läßt sich nur teilweise auspressen, verdampft jedoch durch Verminderung des Dampfdruckes stetig, wobei der Gang der Entwässerung durch eine Isotherme von charakteristischem Verlauf darzustellen ist.

c) Die Adsorption von Stoffen aus Lösungen durch Hydrogele.

Die meisten Gele besitzen in hervorragender Weise die Fähigkeit, aus Lösungen die gelöste Substanz zu adsorbieren. Wie z. B. A. FAMINTZIN[4] fand, nimmt eine Membran von Kieselsäure Fuchsin mit Begierde auf, dieser Farbstoff läßt sich sodann durch Auswaschen nicht wieder völlig entfernen. Das Verhalten der Eiweißkörper, bei der Koagulation andere in Lösung befindliche Stoffe mitzureißen, ist bekannt und verursacht bei den Versuchen zur Reindarstellung von Eiweißstoffen große Schwierigkeiten. Die Adsorption von Farbstoffen aus ihren Lösungen wird in der Mikroskopie vielfach zur Tinktion der Gewebe und bestimmter Zellpartien verwendet.

Anorganische Niederschläge kolloidaler Natur adsorbieren ferner mit großer Energie Salze aus Lösungen, so daß es bekanntlich auch durch langes Auswaschen nicht gelingt, gewisse Niederschläge völlig rein zu erhalten.

Diese Vorgänge sind jenen der Adsorption durch amorphe Stoffe mit großer Oberfläche ähnlich, und es ist naheliegend, in Anbetracht der zelligen Mikrostruktur der Gele, welche eine große Oberflächenentwickelung bedingt, dieselben als reine Adsorptionsprozesse, also mechanische Verdichtungen der gelösten Substanz an Oberflächen, zu betrachten. Indessen deuten nach der Auffassung VAN BEMMELENS zahlreiche Umstände darauf hin, daß bei manchen Gelen eine voll-

[1] Ber. 34. 3417—3430. 1902. — [2] Z. anorg. Ch. 49. 125—147. 1906. — [3] Z. anorg. Ch. 18. 14—36. 1898. — [4] Bull. Ac. Petersb. 29. 214—215. 1884.

ständige, homogene Durchdringung der Moleküle des absorbierenden und jener des absorbierten Stoffes, eine Absorption im engern Sinne, stattfindet. Diese kennzeichnet sich manchmal durch das Auftreten chemischer Prozesse, von Zersetzungen und Substitutionen, es bilden sich gewissermaßen Verbindungen des betreffenden Gels mit geringen Mengen des adsorbierten Stoffes oder seiner Bestandteile, die allerdings nicht wie wirkliche chemische Verbindungen nach konstantem Molekularverhältnisse zusammengesetzt sind, sondern als Absorptionsverbindungen keiner chemischen Formel entsprechen und eine Zusammensetzung zeigen, die in komplizierter Weise von verschiedenen näher zu erörternden Umständen abhängt.

Es ist jedoch zweifellos, daß der adsorbierte Stoff hauptsächlich durch Verdichtung auf den Gewebewänden des Gels zurückgehalten wird, so daß bei kolloidalen Gelen Ad- und Absorptionsvorgänge sich vollziehen können. Da es vorläufig unmöglich ist, diese beiden Vorgänge in ihrer Wirkung zu trennen, bezeichnet das Wort Absorption in den Forschungen VAN BEMMELENS die Summe der absorbierenden Wirkungen, welche ein Gel ausübt.

Derselbe Forscher hat in einer Reihe ausführlicher Experimentaluntersuchungen die Erkenntnis der Adsorptionsvorgänge durch kolloidale Gele wesentlich erweitert; die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeiten sind im folgenden kurz wiedergegeben.

Die hierauf bezüglichen Forschungen nahmen von Arbeiten über das Absorptionsvermögen der Ackererde[1] ihren Ausgang. Es zeigte sich zunächst, daß die Ackererde ihre absorbierende Wirkung auf Salzlösungen der Alkalien und alkalischen Erden ihrem Gehalte an basischen (zeolithischen) in Salzsäure löslichen Silikaten verdankt, welche CaO, MgO, Na_2O, K_2O enthalten. Diese Oxyde werden mit jenen der Salzlösung ausgewechselt. Durch Auskochen der Erde mit Salzsäure, wobei eine Zersetzung der basischen Silikate stattfindet, wird das Absorptionsvermögen für Alkalisalze vernichtet, doch absorbiert die so veränderte (kieselsäurehaltige) Substanz Alkalihydroxyde- und Carbonate, ebenso gewisse Alkalisalze schwacher Säuren (CO_3, PO_4, B_2O_7). Aus diesen ganz bestimmten Wirkungen der Ackererde scheint hervorzugehen, daß der Absorptionsvorgang in diesen Fällen kein mechanischer ist, sondern chemischen Reaktionen, der Bildung von eigenartigen Verbindungen der Kieselsäure zuzuschreiben ist.

Genauere Vorstellungen ergab die Untersuchung der Absorptionswirkung verschiedener fester Oxydhydrate.[2] Das Hydrogel der Kieselsäure absorbiert Alkalien, Chloride, Sulfate und Nitrate des K und Na, ebenso Mineralsäuren aus wässeriger Lösung, wobei aus diesen Lösungen so viel gebunden wird, als dem im Gel gebundenen Wasser und der Konzentration annähernd entspricht, so daß das Wasser des Gels gewissermaßen die gelöste Substanz mit dem Lösungswasser teilt. Bei der Absorption können chemische Zersetzungen eintreten, indem bei Salzen schwacher Säuren nur die Base gebunden wird; oder es vollziehen sich chemische Substitutionen, indem z. B. ein Gel, welches Kalk absorbiert hatte, bei Berührung mit einer Alkalisalzlösung einen Teil des Kalkes gegen Alkali auswechselt. Es können ferner ganz bestimmte Verhältnisse eintreten, unter denen die Adsorptionsverbindung von Kieselsäuregel und Alkali in die wirkliche Verbindung $SiO_2 \cdot Na_2O \cdot 3\,H_2O$ übergeht.

Andere Hydrogele (so z. B. jene der Metazinnsäure, Zinnsäure und des Mangandioxydhydrats) zeigen in bezug auf gewisse gelöste Stoffe weit intensivere Absorptionswirkung als Kieselsäure. Auch die übrigen Erscheinungen, welche bei der Absorption auftreten, zeigen sich bei diesen Kolloiden in erhöhtem Maße,

[1] Landw. Vers. Stat. **31.** 135—191. 1878; **33.** 265—303. 1878. — [2] J. pr. Chem. (2) **23.** 324—349, 379—395. 1880.

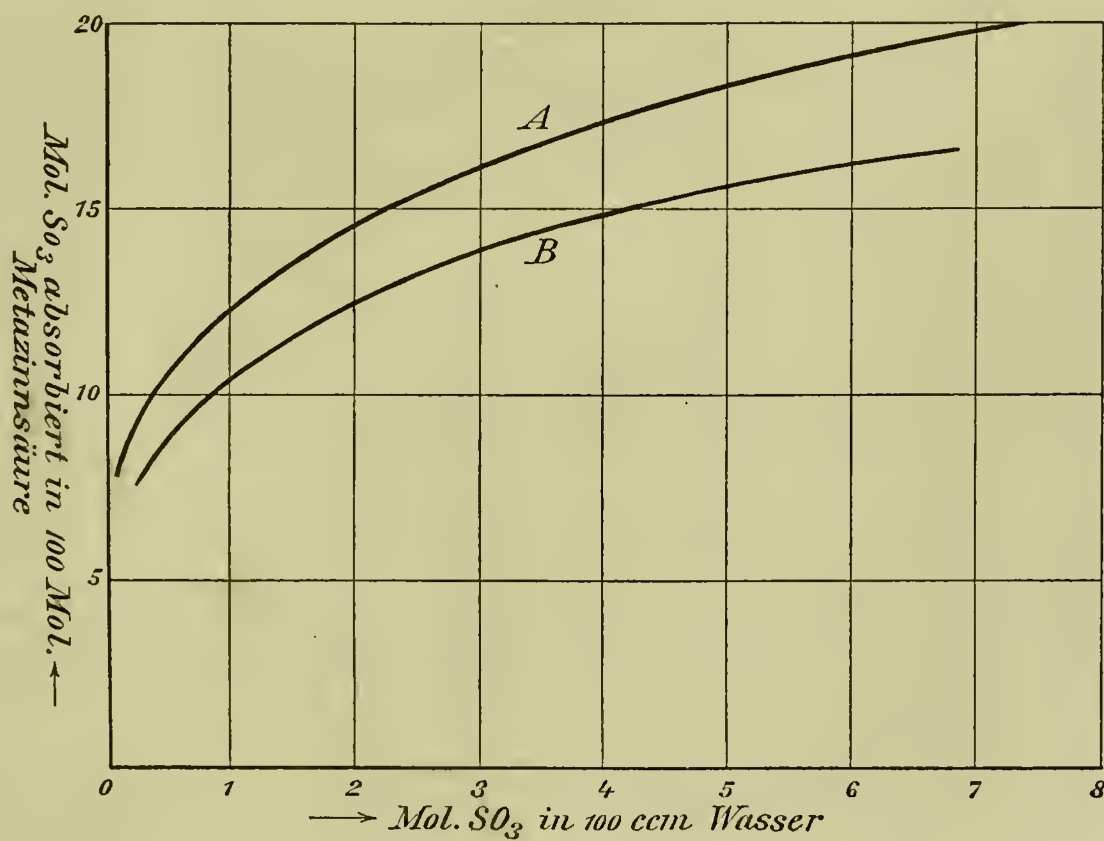
so vermag z. B. das Hydrogel des Mangandioxyds nicht bloß die Salze schwächerer Säuren, sondern sogar KCl, KNO_3 und K_2SO_4 in wässeriger Lösung so zu zersetzen, daß die Lösung freie Säure enthält.

Die eben erörterten Tatsachen lassen nun den Schluß zu, daß es insbesondere die kolloidalen Bestandteile des Ackerbodens sind, welche seine absorbierenden Wirkungen verursachen, also die Humussubstanzen, das kolloidale Eisenoxyd, die kolloidale Kieselsäure und die amorphen zeolithischen Silikate.[1]

Der Vorgang der Adsorption durch Gele läßt sich (ähnlich wie die Adsorption in Lösungen durch pulverige feste Körper, vgl. p. 113) auf Grund der bisher erwähnten und einer Reihe weiterer Versuche als Verteilung eines gelösten Stoffes zwischen der Gelsubstanz und der flüssigen Lösung, also eine umkehrbare Reaktion in einem heterogenen System betrachten, welche der Verteilung einer löslichen Substanz zwischen zwei flüssigen Schichten vergleichbar ist.[2] Bezeichnet man als Konzentration des Kolloids (C_1) die Zahl der Moleküle Substanz, welche in 100 Molekülen Kolloid gelöst sind, andererseits als Konzentration der Lösung (C_2) die Zahl der Moleküle Substanz, die in 100 Molekülen Wasser gelöst sind, so besteht die Beziehung

$$\frac{C_1}{C_2} = F(k) \quad ,$$

wobei k nicht konstant ist, sondern nach einer gewissen Funktion mit der Konzentration abnimmt, außerdem in komplizierter Weise von verschiedenen Faktoren abhängt, deren Einfluß weiter unten erörtert werden soll. Man kann



Figur 22.

Adsorptionsisotherme von Metazinnsäure bezüglich Schwefelsäure (nach VAN BEMMELEN).
A = für Metazinnsäure lufttrocken; B = für Metazinnsäure bei gelinder Wärme getrocknet.

demnach den Verlauf jedes Absorptionsvorganges graphisch darstellen, indem man die experimentell ermittelten Werte für C_1 und C_2 in einem rechtwinkligen Koordinatensystem verzeichnet. Trägt man die C_1-werte als Ordinaten, jene von C_2 als Abszissen auf, so ergeben sich im allgemeinen Kurven, die anfangs stark gekrümmt sind, später jedoch flacher und allmählich horizontal werden (vgl. Figur 22).

[1] Landw. Vers. Stat. **35.** 69—136. 1888. — [2] J. M. VAN BEMMELEN, Landw. Vers. Stat. **35.** 69—136. 1888; Z. anorg. Ch. **23.** 111—125, 321—372. 1900.

Ein Vergleich dieser Kurven mit jenen, welche den quantitativen Verlauf der Adsorption organischer Säuren durch Kohle kennzeichnen (Figur 17 auf p. 117) läßt eine weitgehende Analogie dieser Vorgänge erkennen.

Der eben gekennzeichnete Verlauf der Adsorptionskurve stimmt übrigens auch, wie van Bemmelen annimmt, mit der theoretischen Vorstellung über den Mechanismus des Adsorptionsverlaufes durch kolloidale Gele überein. Kommt nämlich die gelöste Substanz mit dem absorbierenden Gewebe in Berührung, so werden die obenliegenden Schichten, wo die Anziehung am höchsten ist, sich zuerst sättigen, nachher allmählich die weitergelegenen Schichten, wobei die Anziehung schwächer ist, so daß aus diesem Grunde die Geschwindigkeit graduell abnimmt. Ein weiterer Grund für die Abnahme der Adsorptionsgeschwindigkeit könnte in der Abnahme der Lösungskonzentration liegen. Nur in ganz bestimmten Fällen, besonders bei Kolloiden mit schwachem Absorptionsvermögen (Kieselsäure, Ackererde auf Salzlösungen) nähert sich die Kurve einer Geraden $\frac{C_1}{C_2}$, ist also dann annähernd konstant, die Verteilung erfolgt, nach Maßgabe des Henryschen Gesetzes (vgl. hierzu die Arbeit von G. C. Schmidt, p. 114).

In welcher Weise jedoch die bei kolloidalen Gelen auftretenden bereits besprochenen chemischen- und Absorptionsnebenwirkungen den reinen Adsorptionsvorgang beeinflussen, ist theoretisch bisher nicht klargestellt.

Nur für den Faktor k der obigen Gleichung $\frac{C_1}{C_2} = f(k)$ ließen sich auf Grund experimenteller Forschungen van Bemmelens einige Schlüsse ziehen.

Es wurde bereits an früherer Stelle (p. 131) hervorgehoben, daß der Adsorptionsquotient k von verschiedenen Umständen abhängig sei; die wichtigsten für den Gang der Adsorption wesentlichen Einflüsse sind nun folgende: die Art und der Bau des Kolloids, die Art des gelösten Stoffes, die Temperatur; ferner die Art des Lösungsmittels und der Zustand der Moleküle des gelösten Stoffes.

Die Abhängigkeit des Adsorptionsvorganges von der Art des Kolloids kennzeichnet sich dadurch, daß bei gleicher Substanz jede Modifikation der Struktur des Gelgewebes das Adsorptionsvermögen für gelöste Stoffe und daher die Zusammensetzung der entstehenden Adsorptionsverbindung abändert. So zeigt Figur 22 (p. 131) die Adsorptionskurven für dieselbe Metazinnsäure, welche aus Zinn mittels Salpetersäure bereitet wurde bezüglich Schwefelsäurelösungen; die Kurve A ergab sich für lufttrockene Metazinnsäure, B für eine solche, die bei gelinder Wärme getrocknet war. Als Ursachen von Änderungen des Gelgewebebaues sind insbesondere Alter des Gels (säkuläre molekulare Umsetzung), Erhitzung und Einwirkung anderer Stoffe — deren Natur an sich wieder eine wesentliche Rolle spielt — anzusehen.

Die Natur des gelösten Stoffes spielt insofern eine Rolle, als die Intensität der Adsorption wesentlich von seiner chemischen Zusammensetzung abhängt. Sie ist dann am größten, wenn Hydrogel und adsorbierte Substanz befähigt sind, auch zu chemischen Verbindungen zusammenzutreten, so daß die Adsorption gewissermaßen als Vorläufer der chemischen Verbindung auftritt. Das Hydrogel der Kieselsäure adsorbiert also besonders stark Alkalien und Kalk, weniger die starken Säuren; jenes der Zinnsäure adsorbiert hingegen mit großer Intensität freie Salzsäure und Schwefelsäure.

Die Rolle der anderen angegebenen Einflüsse wurde zwar in einzelnen Fällen sicher festgestellt, doch fehlt vorderhand eine systematische Kenntnis dieser Vorgänge.

Ein Verlust des Adsorptionsvermögens der Gele tritt dann ein, wenn sie durch Erhitzung oder andere Wirkungen ihre Struktur so vollständig verändern, daß sie dicht werden und keinerlei Hohlräume aufweisen oder wenn sie in wahre

kristallinische Hydrate übergehen. Das Hydrogel des Aliminumhydroxyds zeigt zum Beispiel ziemlich intensive Adsorption für K_2SO_4; wird es jedoch durch Lösen in Alkali und langsame Einwirkung von Kohlensäure in das chemische Hydrat $Al_2O_3 \cdot 3\,H_2O$ verwandelt, so absorbiert es gar kein K_2SO_4 mehr.

Gewisse Erscheinungen, welche bei der Koagulation kolloidaler Lösungen auftreten, lassen sich nun vom Standpunkte der Adsorptionstheorie VAN BEMMELENS befriedigend erklären. So hatte R. WARRINGTON[1] die Beobachtung gemacht, daß die Hydrogele von Fe_2O_3 und Al_2O_3 aus Lösungen von Ammonsalzen etwas Säure absorbieren und Ammoniak freimachen, ferner fanden S. E. LINDER und H. PICTON[2], daß bei der Koagulation von Arsensulfidhydrosol durch Bariumchlorid etwas Barium adsorbiert wurde, wobei Salzsäure freiblieb und auch W. R. WHITNEY und J. E. OBER sowie J. BILLITZER (vgl. p. 51 und 78) haben ähnliche im Verlaufe der Koagulation von kolloidalen Lösungen auftretende Zersetzungsvorgänge beschrieben. Diese Vorgänge sind den schon erwähnten Zersetzungen von Salzen in Lösungen im Verlaufe von Adsorptionsvorgängen analog. Kieselsäure zersetzt Salze schwacher Säuren, indem gewissermaßen Hydrolyse eintritt; aus Lösungen von K_2CO_3 und Na_2CO_3 wird etwas Alkali absorbiert und die äquivalente Menge $KHCO_3$ und $NaHCO_3$ frei, in Lösungen von Na_2HPO_4 wird NaH_2PO_4, in solchen von Natriumborat wird Biborat gebildet. Auch stark konstituierte Salze werden, wie schon erwähnt, durch kolloidales MnO_2 unter Hydrolyse zerlegt, aus K_2SO_4-lösung wird z. B. Kalium intensiv absorbiert und Schwefelsäure frei. — Es muß jedoch bemerkt werden, daß in jüngster Zeit H. FREUNDLICH[3] über die Ursache derartiger Spaltungen im Verlaufe von Adsorptionsvorgängen Vorstellungen entwickelt hat, welche auf die Annahme einer verschieden intensiven Adsorption der einzelnen Ionen von Salzen durch Hydrogele hinausgehen. Die Einzelheiten dieser Hypothese werden weiter unten erörtert.

Besonderes Interesse bieten jene Koagulationsvorgänge, bei denen das ausfallende Hydrogel mit dem ausfällenden Elektrolyten unter Umständen auch wahre chemische Verbindungen zu bilden vermag.[4] Wurde z. B. das Hydrosol des Ferrihydroxyds durch Schwefelsäure koaguliert, so zeigte sich vor dem Beginne der Lösung des Oxydhydrats in der Säure eine Adsorption von Anteilen der Schwefelsäure in unbestimmtem Verhältnisse. Wird ferner das Hydrosol der Kieselsäure durch Barytlösung zur Koagulation gebracht, so adsorbiert das ausfallende Gel Baryt in unbestimmtem Verhältnisse, solange die adsorbierte Menge unter 0,5 Mol auf 1 Mol SiO_2 bleibt. Ist diese Grenze überschritten, so beginnt die Bildung von kristallinischem Bariumsilikat. Durch diese Versuche ist bewiesen, daß auch in jenen Fällen, in welchen unter bestimmten Verhältnissen Kolloid und Elektrolyt in Verbindung treten können, unter bestimmten Grenzen des Elektrolytwertes nur Adsorptionsverbindungen mit deren charakteristischen Kennzeichen, jedoch keinerlei chemische Verbindungen entstehen. Wird daher z. B. durch Dialyse der Lösung eines Schwermetallsalzes — etwa Ferrichlorid — das Hydrosol des betreffenden Hydroxyds hergestellt, so werden die letzten Reste des Elektrolyten mit großer Hartnäckigkeit absorbiert, was auch nach dem früher charakterisierten Verlaufe der Adsorptionskurve zu erwarten ist.

Diese Vorstellungen erlangen ein gewisses Interesse gegenüber den neueren Theorien der kolloidalen Lösungen, nach welchen eine bestimmte Menge von enthaltenem Elektrolyt überhaupt die Stabilität eines Sols vermittelt und finden daher an anderer Stelle weiter Berücksichtigung.

---

[1] J. pr. Chem. (1) **104**. 316—318. 1868. — [2] Journ. Chem. Soc. **61**. 114—136. 1892. — [3] Z. f. Chem. und Ind. d. Koll. **1**. 321—331. 1907. — [4] VAN BEMMELEN, Z. anorg. Chem. **36**. 380—402. 1903.

Schon die eben besprochenen älteren Arbeiten VAN BEMMELENS deuten darauf hin, daß gewisse Analogien zwischen den Adsorptionsvorgängen durch amorphe, pulvrige Körper und jenen durch kolloidale Gele bestehen. So ist der Verlauf der Adsorptionsisotherme in beiden Fällen, wie bereits erwähnt wurde, annähernd analog (vgl. Figuren 17 und 22), ferner stimmt die von VAN BEMMELEN aufgestellte allgemeine Absorptionsgleichung (p. 131) mit der für die Adsorption durch amorphe Pulver gefundenen Gleichgewichtsbeziehung (p. 116) insofern überein, als auch sie sagt, daß das Teilungsverhältnis des gelösten Stoffes zwischen fester und flüssiger Schichte im allgemeinen nicht konstant, sondern eine Funktion verschiedener Faktoren, vor allem der Konzentration, ist.

Noch durchgreifender wurde diese Analogie durch einige neuere Arbeiten erwiesen, welche die Konzentrationsänderungen im Verlaufe der Adsorption gelöster Stoffe durch Hydrogele messend verfolgten.

So fand W. BILTZ,[1] daß gefälltes Lanthanoxydhydrat aus Jodlösung bestimmte Mengen von Jod adsorbiere, und zwar aus verdünnterer Lösung relativ mehr als aus konzentrierterer. Hierbei zeigte es sich auch, daß das Verhältnis zwischen dem adsorbierten Jod und dem nach beendeter Adsorption in der Lösung verbleibenden Jod nicht konstant ist. — Bei der Untersuchung der Adsorption von arseniger Säure durch Eisenoxydhydratgel[2] ergab sich ferner, als bei Zimmertemperatur bestimmte Mengen des Gels mit gleichen Volumina von Lösungen arseniger Säure verschiedener Konzentration gemischt wurden und die nach vollendeter Adsorption in der Flüssigkeit zurückgebliebene Menge x mit der vom Gel aufgenommenen Menge y verglichen wurde, daß folgende Beziehung bestand:

$$\frac{y^5}{x} = \text{konst.} = 0{,}631 \quad .$$

Dieser Befund schließt sich völlig an die für Adsorptionsvorgänge als allgemein gültig anerkannten Gesetzmäßigkeiten an, und auch die für diesen Vorgang ermittelte Adsorptionsisotherme verläuft ganz ähnlich, wie die bereits wiederholt erwähnten Adsorptionskurven.

Andere Adsorptionsvorgänge durch kolloidale Gele und ähnliche Stoffe, die insbesondere für gewisse praktische Vorgänge wichtig sind, werden weiter unten gelegentlich der Darlegungen der Adsorptionsverbindungen ausführlicher erörtert.

d) Die Adsorptionsverbindungen.

Es wurde oben gezeigt, nach welchen charakteristischen Gesetzmäßigkeiten die Adsorption gelöster Stoffe durch feste Körper — seien es pulverige Substanzen oder gelartige, kolloidale Gebilde — sich vollzieht. In allen Fällen ist das Ergebnis derartiger Adsorptionsvorgänge ein Komplex zwischen dem adsorbierenden festen Stoff und den aus der Lösung adsorbierten Anteilen. Die Zusammensetzung derartiger Komplexe ist lediglich durch den Verlauf des Adsorptionsvorganges (also vor allem durch die Konzentration der Lösung, die physikalische Beschaffenheit der festen Phase, Temperatur usw.) bestimmt, keinesfalls sind für sie einfache Äquivalentzahlen maßgebend, wie sie chemische Verbindungen charakterisieren.

Man bezeichnet derartige Komplexe nach dem Vorgange VAN BEMMELENS als Adsorptionsverbindungen.[3]

---

[1] Ber. 37. 719—724. 1904. — [2] Ber. 37. 3138—3150. 1904. — [3] VAN BEMMELEN selbst hatte in seinen Arbeiten die in Rede stehenden Gebilde als Absorptionsverbindungen bezeichnet, wie er überhaupt allgemein von einer Absorption gelöster Stoffe durch Gele sprach (vgl. p. 130). Nach den neueren Ergebnissen der Forschung ist es jedoch vorzuziehen, diese Vorgänge dem allgemeinen Gebiete der Adsorption unterzuordnen.

Dieser Forscher hatte zunächst die Absorption des Wassers in den verschiedenen Hydrogelen und hieran anschließend die Adsorption von Säuren, Basen und Salzen aus ihren Lösungen durch kolloidale Gele und ähnliche Stoffe, sowie die hierbei entstehenden Adsorptionsverbindungen studiert; von diesen Untersuchungen war bereits in den vorhergehenden Abschnitten die Rede.

In der Folge zeigte es sich jedoch, daß der Begriff der Adsorptionsverbindungen sich wesentlich erweitern läßt und nach W. Biltz [1] für alle Gebilde anwendbar ist, welche durch Vereinigung von festen oder gelösten Kolloiden mit anderen festen oder gelösten Kolloiden, Kristalloiden und Elektrolyten zustande kommen, insofern es sich nicht unzweifelhaft um wahre chemische Verbindungen handelt. Die Ursache der Entstehung von Adsorptionsverbindungen ist in erster Linie im physikalischen Verhalten der Kolloide zu suchen, wobei sich jedoch häufig eine an chemische Reaktionen erinnernde spezifische Wirkung der Kolloide erkennen läßt, so daß Biltz, um die gleichzeitig wirkenden Ursachen zu bezeichnen, welche diesen Adsorptionsvorgängen zugrunde liegen, eine Zustandsaffinität der Kolloide annimmt.

Es können demnach auch sämtliche gegenseitige Ausfällungen von Kolloiden, sowie die aus gleichgeladenen Solgemischen durch Elektrolyte niedergeschlagenen Gelgemische als Adsorptionsverbindungen bezeichnet werden, was insofern von eminenter Wichtigkeit ist, als sich hierdurch zahlreiche praktisch wichtige Vorgänge von völlig neuen Gesichtspunkten aus erklären lassen.

Die wichtigsten hierauf bezüglichen Forschungsergebnisse sollen nunmehr kurz dargelegt werden.

Anorganische Adsorptionsverbindungen.

In überaus zahlreichen Fällen hat die systematische anorganische Chemie gewisse Komplexe von Stoffen als chemische Verbindungen betrachtet, welche jedoch, wie sich neuerdings herausstellt, gemäß ihrer Entstehung und inkonstanten Zusammensetzung unzweifelhaft nur als Adsorptionsverbindungen angesehen werden müssen.

So bezeichnet R. Zsigmondy [2] die verschiedenen als „Zinnsesquioxyd, Zinnsäure, Metazinnsäure“ beschriebenen Komplexe als Mischungen der Hydrosole von Zinnsäure und Zinnoxydul in verschiedenen Verhältnissen. J. M. van Bemmelen [3] hält ferner gewisse amorphe Niederschläge, denen irrtümlich chemische Formeln zugeschrieben werden, ebenfalls für derartige Adsorptionsverbindungen, so z. B. das amorphe Schwefelselen (aus seleniger Säure mittels H_2S erhalten), worin S und Se einen kolloidalen Komplex in variabeln Proportionen bilden, ebenso Schwefeltellur, Schwefelgold, Jodschwefel; ferner auch die amorphen Komplexe aus Fe_2O_3 mit FeO, PbO_2 mit PbO, MnO_2 und MnO mit anderen kolloidalen Oxyden, Fe_2O_3 mit Cr_2O_3, welche keinerlei chemische Verbindungen bilden.

In neuerer Zeit konnte, wie bereits erwähnt wurde (s. p. 134), W. Biltz [4] darauf hinweisen, daß die bekannte Jodstärkereaktion sowie auch die auffällige Blaufärbung des Lanthanacetats mit Jod auf die Bildung von Adsorptionsverbindungen der kolloidalen Hydrogele zurückgeführt werden könne. Derselbe Forscher fand ferner [5], daß die von Bunsen [6] zur Erklärung der Gegengiftwirkung des frisch gefällten Eisenhydroxyds bei Arsenikvergiftungen angenommen amorphe Verbindung $4\,Fe_2O_3 \cdot As_2O_3 \cdot 5\,H_2O$ nicht bestehe, sondern daß vielmehr das

[1] Ber. 37. 1095—1116. 1904. — [2] l. c. — [3] Z. anorg. Ch. 23. 333. 1900. — [4] Ber. 37. 719—724. 1904. — [5] Ber. 37. 3138—3150. 1904. — [6] Bunsen und Berthold, Das Eisenoxydhydrat, ein Gegengift der arsenigen Säure. Göttingen. 1834.

gefällte Eisenoxydhydrat eine Adsorption völlig im Sinne der Theorie VAN BEMMELENS auf das gelöste As_2O_3 ausübt, deren Verlauf sich durch eine stetige der allgemeinen Gestalt völlig analoge Absorptionksurve darstellen läßt (vgl. Figur 17 auf p. 117).

Neuerdings stellte ferner A. MÜLLER[1] fest, daß verschiedene in der Literatur als „basische Zirkoniumsalze" beschriebene Präparate tatsächlich keineswegs als wirklich konstant zusammengesetzte Salze, sondern teils als variable Gemenge von solchen mit kolloidalem Zirkoniumoxyd, das durch hydrolytische Spaltung entstanden war, teils als Adsorptionsverbindungen des Zirkoniumoxydgels mit unbestimmten Mengen Säure anzusehen sind. Hiermit stimmt die später geäußerte Ansicht O. HAUSERS[2] überein, wonach das in der Literatur beschriebene Salz $ZrO \cdot SO_4$, welches bei der Einwirkung von Zirkoniumhydroxyd auf Zirkoniumsulfatlösung entstehen soll, tatsächlich keine einheitliche Substanz, sondern eine Adsorptionsverbindung des kolloidalen Zirkoniumoxyds ist.

Auf ähnliche Weise dürfte wohl auch die Zusammensetzung der verschiedenen „basischen Eisenchloride, Chromoxychloride"[3] usw. zu deuten sein.

Goldpurpur.

Eine wichtige Frage, deren befriedigende Lösung auf diesem Wege gelang, war die nach der Natur des CASSIUSschen Goldpurpurs, der beim Mischen von verdünnten Lösungen des Goldchlorids und Zinnchlorür unter geeigneten Bedingungen als purpurroter Niederschlag entsteht. Schon BERZELIUS[4] beschäftigte sich mit dieser Frage und nahm, gestützt auf die Tatsachen, daß der Goldpurpur in Ammoniak völlig klar löslich ist und beim Schütteln mit Quecksilber kein metallisches Gold abgibt, an, daß ein rotes Goldoxydul die Färbung verursache. Jedoch erst die Untersuchungen von E. A. SCHNEIDER[5] brachten, nachdem eine Reihe von Arbeiten anderer Forscher keine einwandfreie Entscheidung ergeben hatte, einige Klarheit in die hier bestehenden Verhältnisse. Dieser Forscher zeigte, daß die Löslichkeit des Goldpurpurs in dessen kolloidaler Natur begründet sei, indem das Ammoniak auf das Hydrogel peptisierend wirkt; die Ansicht, daß der Goldpurpur ein Kolloid ist, erhielt durch einen Versuch, wonach bei Gegenwart des Hydrosols der Zinnsäure durch Reduktion von Goldlösung mittels Oxalsäure eine Purpurlösung entstand, wesentliche Unterstützung. In unzweifelhafter Weise ist es jedoch erst R. ZSIGMONDY[6] gelungen, die Frage nach der Natur des Goldpurpurs zu lösen, indem er ihn synthethisch durch Mischung der Hydrosole des Goldes und der Zinnsäure erhalten konnte und eine vollständige Übereinstimmung der Farbe sowie aller übrigen Eigenschaften (Kataphorese, Dialyse der ammoniakalischen Lösung, Absorptionsspektrum) dieses Gemenges mit jenen des auf gewöhnlichem Wege erhaltenen Purpurs konstatierte. Der Goldpurpur charakterisiert sich also als Adsorptionsverbindung aus zwei gleichsinnig geladenen Hydrosolen, welche durch Elektrolytgehalt des Gemenges gemeinsam ausfallen. — Eine ähnliche Adsorptionsverbindung hatte M. MÜLLER[7] durch gegenseitige Ausfällung der verschiedensinnig geladenen Hydrosole des Aluminiumhydroxyds und Goldes erhalten und W. BILTZ[8] erwähnt die Bildung eines Purpurs aus Zirkoniumhydroxydhydrosol mittels Goldlösung. A. LOTTERMOSER[9] hat andererseits als Gemenge von Silberhydrosol und Zinnsäurehydrosol unter bestimmten Umständen einen analogen „Silberpurpur" erhalten.

---

[1] Z. anorg. Ch. **52**. 321. 1907. — [2] Z. anorg. Ch. **54**. 208. 1907. — [3] Vgl. z. B. DAMMER, Handbuch der anorganischen Chemie. **3**. 314, 540. — [4] Lehrbuch der Chemie. 2. Aufl. 1823. (Übers.) Bd. II. 244. — [5] Z. anorg. Ch. **5**. 80—83. 1894. — [6] Ann. **301**. 29—54. 1898. — [7] J. pr. Chem. (2) **30**. 252—279. 1884. — [8] Ber. **37**. 1102, Fußnote. 1904. — [9] „Anorganische Kolloide." p. 53.

Theorie des Färbevorganges.

Es ist hier nicht beabsichtigt, auf die vielseitigen Forschungen und Ansichten über diesen Gegenstand ausführlich einzugehen, doch soll gezeigt werden, inwiefern die neueren Ergebnisse der Forschung über Kolloide und über die Adsorption Beiträge zur Erkenntnis des Färbevorganges zu liefern vermochten.

Hinsichtlich der Natur jener Materialien, welche sich am Färbevorgang beteiligen, wurde zunächst erkannt, daß die festen Faserstoffe sich ähnlich wie kolloidale Gele verhalten (ZACHARIAS,[1] W. BILTZ[2]). Es ist ihnen eine zellenartige Struktur eigentümlich, sie sind quellbar und können endlich durch geeignete Lösungsmittel (z. B. Kupferoxydammoniak) in den kolloidal gelösten Zustand übergeführt werden. — Andererseits wurde durch KRAFFT[3] und PREUNER[4] erwiesen, daß die wässerigen Lösungen substantiver Farbstoffe kolloidaler Natur sind, worauf ihr Verhalten bei der Dialyse und bei kryoskopischer Ermittelung ihres Molekulargewichtes schließen ließ. W. BILTZ[5] stellte fest, daß die Lösungen verschiedener Schwefelfarbstoffe (Immedialfarben) den Charakter von negativ geladenen kolloidalen Hydrosolen besitzen, während neuere ultramikroskopische Untersuchungen (vgl. p. 22) auch die Lösungen von Farbstoffen anderer Farbstoffgruppen als kolloidale Sole kennzeichnen.

Diese Erkenntnis führte zu dem Schlusse, daß die Färbung durch gegenseitige Einwirkung kolloidaler Stoffe, des gelartigen Fasermaterials und der in vielen Fällen sich wie Hydrosole verhaltenden Farbstofflösungen zustande kommt. Nach dem früher (vgl. p. 135) gekennzeichneten Stande der Erkenntnis würde es sich also hierbei um die Bildung von Adsorptionsverbindungen handeln.

W. BILTZ[2] verfolgte diesen Gedankengang zunächst nach der Richtung, daß er das Verhalten der organischen Faser gegenüber anorganischen Hydrosolen prüfte. Es zeigte sich hierbei, daß sich Seidenfasern auch mit den Solen des Selens, Tellurs, Goldes (nach BRUNCK) und Kadmiumsulfids „färben" ließ, und daß auch Baumwolle und Wolle befähigt waren, gewisse anorganische Sole, unabhängig von deren chemischen Charakter, aufzunehmen.

Diese vorwiegend allgemeinen Beobachtungen vermochten keinen tieferen Einblick in den Verlauf des Färbevorganges zu gewähren; ein solcher wurde erst dadurch gewonnen, daß die quantitative Verteilung des Farbstoffes zwischen gefärbtem Fasermaterial und wässeriger Lösung (Farbflotte) berücksichtigt wurde.

Den ersten Anlaß dieser Frage näherzutreten, zeitigte die von O. N. WITT[6] aufgestellte Färbetheorie, der zufolge sich substantive Farbstoffe zwischen Fasersubstanz und Flotte nach Maßgabe des HENRY-schen Gesetzes verteilen sollen. Die Aufnahme des Farbstoffes wäre hiernach als eine Art „fester Lösung" anzusehen.

Als nun die Gültigkeit dieser Anschauung quantitativ geprüft wurde, zeigte es sich alsbald, daß die Verteilung des Farbstoffes tatsächlich keineswegs gemäß dem HENRYschen Gesetz erfolgt. Bereits G. C. SCHMIDT (vgl. p. 114) wies nach, daß bereits bei sehr geringen Konzentrationen von Farbstofflösungen (Malachitgrün, Pikrinsäure) viel Farbstoff in die Faser (Seide bzw. Baumwolle) überging, während Erhöhungen der Farbstoffkonzentration in der Lösung die Intensität der Färbung nur wenig beeinflußten.

---

[1] Färber-Ztg. 1901. 149—153, 165—167; Z. phys. Ch. **39**. 468—484. 1902; Z. f. Farben- und Textilchem. **2**. 233. 1903. — [2] Ber. **37**. 1766—1775. 1904. — [3] Ber. **32**. 1608—1622. 1899. — [4] Dissert. Heidelberg. 1898. — [5] Ber. **38**. 2973—2977. 1905. — [6] Färber-Ztg. 1890—1891. Heft 1.

Noch deutlicher zeigten sich diese Tatsachen bei Versuchen von G. VON GEORGEVICS,[1] welche darauf ausgingen, für verschiedene Färbevorgänge das in deren Verlauf sich einstellende Verhältnis der Konzentration an Farbstoff in der Flotte (C_{Flotte}) zu jener in der Faser (C_{Faser}) festzustellen. Hierbei zeigte es sich, daß im allgemeinen keineswegs das Verhältnis $\frac{C_{\text{Faser}}}{C_{\text{Flotte}}}$ konstant ist, wie es die WITTsche Theorie erfordern würde, sondern daß zwischen diesen beiden Konzentrationen eine verwickeltere Beziehung bestehe. Es erwies sich z. B. bezüglich der Färbung von Seide mit Indigokarmin, ferner von Baumwolle mit verschiedenen Farbstoffen (Benzopurpurin 4 B, Benzazurin, Geranin usw.) durchgängig, daß das Verhältnis

$$\frac{C^2_{\text{Faser}}}{C_{\text{Flotte}}} = \text{konst.}$$

gelte, während sich für die Aufnahme von Methylenblau durch mercerisierte Baumwolle die Beziehung

$$\frac{C^3_{\text{Faser}}}{C_{\text{Flotte}}} = \text{konst.} (= 0{,}35)$$

ergab.

Weitere hierauf bezügliche Untersuchungen von J. R. APPLEYARD und J. WALKER[2] zeigten, daß die Verteilung von Pikrinsäure zwischen Seidenfaser und Flotte nach Maßgabe des Verhältnisses

$$\frac{C^{3,7}_{\text{Faser}}}{C_{\text{Flotte}}} = \text{konst.}$$

geschieht.

Allgemein erweist sich also für die verschiedenen Färbevorgänge das Verhältnis $\frac{C^n_{\text{Faser}}}{C_{\text{Flotte}}}$ als konstant, wobei n ein Exponent ist, der größer ist als 1.

Ein Vergleich dieser Verteilung eines gelösten Stoffes zwischen dem festen, mit der Lösung in Berührung stehenden Körper und der Flüssigkeit mit den Gesetzmäßigkeiten, welche sich bei der quantitativen Verfolgung der Adsorptionsgleichgewichte ergeben haben (s. p. 114), weist augenfällig auf den Zusammenhang dieser Vorgänge hin.

Noch deutlicher ging ein solcher aus Versuchen hervor, welche W. BILTZ[3] über diesen Gegenstand angestellt hat. Zunächst verfolgte dieser Forscher den quantitativen Verlauf der Aufnahme von anorganischen Hydrosolen und organischen Farbstoffen durch Faserstoffe, indem er für jede Konzentration der Flotte C_{Flotte} (deren Wert kolorimetrisch ermittelt wurde) die entsprechende von der Faser aufgenommene Farbstoffmenge und hieraus den Wert für C_{Faser} (g Farbstoff in 1 g Faser) bestimmte. Wurden die Werte für C_{Faser} als Ordinaten, die für C_{Flotte} (Prozente Farbstoff in der Flotte) als Abszissen eines rechtwinkligen Koordinatensystems aufgetragen, so ergaben sich für die Aufnahme von

Molybdänblau durch Seide und Baumwolle,
Vanadinpentoxyd durch Seide,
Benzopurpurin durch Baumwolle

Kurven, die einen völlig ähnlichen Verlauf hatten, wie etwa die in Figur 17 für typische Adsorptionsvorgänge geltenden Kurven *OE* und *OP*.

---

[1] Mon. f. Ch. **15**. 705. 1894; **16**. 345. 1895. — [2] Journ. of the Chem. Soc. **69**. 1334. 1896. — [3] Ber. **38**. 2963—2973. 1905.

Eine weitere interessante Analogie ergaben Versuche desselben Forschers, nicht organische, gelartige Substrate, wie sie in den Faserstoffen vorliegen, sondern geradezu anorganische Hydrogele mit organischen Farbstoffen und auch mit anorganischen Solen zu „färben" und den quantitativen Verlauf dieser Vorgänge zu verfolgen.

Die folgende Zusammenstellung zeigt z. B., wie ähnlich der quantitative Verlauf der Aufnahme von Benzopurpurin aus Lösungen steigender Konzentration durch Baumwolle und durch Hydrogel des Aluminiumoxyds sich gestaltet:

Anfangs-konzentration der Flotten g Farbstoff in 100 ccm	Baumwollfaser (je 1 g Baumwolle auf 100 ccm Flotte + 0,1 % NaCl)		Hydrogel von Aluminiumoxyd (je 5 ccm = 0,0744 g Al_2O_3 auf 500 ccm Flotte)	
	Endkonzentration der Flotte (c_{Flotte}) % Farbstoff	c_{Faser} (g Farkstoff aufgenommen von 1 g Substrat)	Endkonzentration der Flotte (c_{Flotte}) % Farbstoff	c_{Oxyd} (g Farbstoff aufgenommen von 1 g Substrat)
0,0050	0,0026	0,0036		
0,0075	0,0040	0,00525		
0,0150	0,0094	0,0084		
0,0175			0,0021	1,035
0,0200	0,0139	0,00915		
0,0250	0,0188	0,0093		
0,0300			0,0094	1,385
0,0400			0,0158	1,63
0,0500	0,0430	0,0105		
0,0600			0,0330	1,81
0,100			0,0710	1,95

In ähnlicher Weise verteilten sich auch anorganische Sole in Berührung mit dem Hydrogel des Aluminiumoxyds, wobei sich gewissermaßen der Färbevorgang mit rein anorganischem Material, z. B. Aluminiumoxydhydrat mit Silberhydrosol (Collargol) und mit Molybdänblau, nachahmen ließ. In allen diesen Fällen ergaben sich durch graphische Darstellung der Werte für die mehrfach bezeichneten Konzentrationen Kurven, welche völlig dem Typus der allgemeinen Adsorptionskurven glichen.

Das quantitative, formale Gesetz der beschriebenen Vorgänge ist also von der chemischen Beschaffenheit der beteiligten Stoffe weitgehend unabhängig und entspricht den Gesetzmäßigkeiten, welche als für Adsorptionsvorgänge allgemein gültig erkannt werden.

Völlig exakt geht dies aus jüngst veröffentlichten Untersuchungen von H. Freundlich und G. Losev[1] hervor.

Diese zeigen zunächst, daß es sich bei der Adsorption von Farbstoffen aus ihren Lösungen durch Kohle und durch verschiedene Fasermaterialien (Baumwolle, Wolle und Seide) im allgemeinen ebenso wie bei der von Freundlich (vgl. p. 114) untersuchten Adsorption von weniger hochmolekularen Stoffen durch Kohle um Gleichgewichte handelt, die sich mehr oder weniger rasch einstellen.

Die Verteilung des Farbstoffes zwischen Kohle und Lösung, ebenso jene zwischen verschiedenen Faserstoffen und Lösung bei konstanter Temperatur vollzieht sich ferner, wie zahlreiche Versuche lehrten, völlig nach Maßgabe der früher (vgl. p. 115) abgeleiteten Adsorptionsformel

[1] Z. phys. Chem. **59**. 284—312. 1907.

$$\frac{x}{m} = \alpha c^{\frac{1}{q}} \quad ,$$

worin x, m usw. die an der angegebenen Stelle bezeichneten Bedeutung besitzen. Der Wert des Adsorptionsexponenten $\frac{1}{q}$ ist für die verschiedensten derartigen Vorgänge im Mittel etwa 0,83, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	$\frac{1}{q}$
Kohle-Neufuchsin . . .	0,814
Kohle-Patentblau	0,81
Wolle-Patentblau	0,841
Seide-Neufuchsin. . . .	0,875
Seide-Patentblau	0,837
Baumwolle-Neufuchsin . .	0,747

Dieser Mittelwert ist also etwas höher als jener, welchen FREUNDLICH für die Adsorption weniger hochmolekularer Stoffe durch Kohle zu etwa 0,66 ermittelt hatte (vgl. p. 117).

Bemerkenswert ist ferner, daß Farbstoffe, die von Kohle stärker adsorbiert werden, auch in entsprechendem Maße von Wolle, Seide und Baumwolle stärker adsorbiert werden und umgekehrt; der Betrag der Adsorption ist also von der Natur des adsorbierenden Körpers relativ weitgehend unabhängig. Dies äußert sich darin, daß das Verhältnis der Werte von λ (vgl. p. 115) bei der Kohle zu dem bei Wolle, Seide usw. von der Natur des adsorbierten Stoffes unabhängig ist und daß daher auch das Verhältnis der Werte von α (der λ-Werte für die Konzentration 1 g im Liter) konstant ist. Es ist also allgemein

$$\alpha_A^{\text{Kohle}} : \alpha_B^{\text{Kohle}} : \ldots = \alpha_A^{\text{Wolle}} : \alpha_B^{\text{Wolle}} : \ldots = \alpha_A^{\text{Baumwolle}} : \alpha_B^{\text{Baumwolle}} = \alpha_A^{\text{Seide}} : \alpha_B^{\text{Seide}} \ldots \quad ,$$

wenn A, B, . . . verschiedene Farbstoffe, die einzelnen α-Werte die für die betreffenden Adsorptionen geltenden Konstanten bedeuten.

Vorausgesetzt, daß A Kristallviolett, B Patentblau, C Neufuchsin bedeuten, so ergaben die durchgeführten Adsorptionsversuche, daß:

$$\frac{\alpha_A^{\text{Kohle}}}{\alpha_A^{\text{Wolle}}} = 8{,}19 \quad ; \quad \frac{\alpha_B^{\text{Kohle}}}{\alpha_B^{\text{Wolle}}} = 9{,}92$$

$$\frac{\alpha_A^{\text{Kohle}}}{\alpha_A^{\text{Seide}}} = 21{,}1 \quad ; \quad \frac{\alpha_B^{\text{Kohle}}}{\alpha_B^{\text{Seide}}} = 26{,}9 \quad ; \quad \frac{\alpha_C^{\text{Kohle}}}{\alpha_C^{\text{Seide}}} = 23{,}2$$

$$\frac{\alpha_A^{\text{Kohle}}}{\alpha_A^{\text{Baumwolle}}} = 156 \quad ; \quad \frac{\alpha_C^{\text{Kohle}}}{\alpha_C^{\text{Baumwolle}}} = 155 \quad .$$

Diese experimentell ermittelten Zahlen zeigen, daß die oben angegebene Gesetzmäßigkeit praktisch weitgehend erfüllt wird.

FREUNDLICH und LOSEV geben auch eine Theorie der Fixierung basischer Farbstoffe auf der Faser, der zufolge es sich hierbei zunächst um eine Spaltung

des Farbstoffes in Säure einerseits und in ein amorphes, kolloidales Kondensationsprodukt der Farbbase handelt, worauf dieses sich vielleicht mit der kolloidalen Fasersubstanz zu einem Kolloidkomplex vereinigt.

Es ist hier nicht der Ort, auf diese noch nicht völlig abgeschlossenen Anschauungen näher einzugehen.

Theorie der Abwässerreinigung.

In neuerer Zeit wurde erkannt, daß die Theorie der kolloidalen Lösungen und ihrer Adsorption auch zur Erklärung der Grundlagen der technischen Abwässerreinigung herangezogen werden kann.

W. Biltz und O. Kröhnke[1] wiesen zuerst nach, daß ein wesentlicher Teil der oxydierbaren Bestandteile städtischer Abwässer kolloidal gelöst ist. Es konnte dies durch das Ergebnis der Dialyse solcher Wässer und von angestellten elektrischen Überführungsversuchen unzweifelhaft erkannt werden.

Hierbei zeigte es sich ferner, daß die fäulnisfähigen Abwasserstoffe in einem Stromgefälle nach der Anode wandern, also negativ gegen das Wasser geladen sind. Nach den durch die Forschungen von Linder und Picton und besonders von W. Biltz (vgl. p. 76) erkannten Gesetzen der gegenseitigen Fällung von kolloidalen Lösungen müßten diese Stoffe daher durch positiv geladene Kolloide ausgefällt werden. Dies bestätigt tatsächlich einerseits der Versuch, wonach durch die Hydrosole von Eisenhydroxyd und Zirkoniumhydroxyd auch bei Abwesenheit von Elektrolyten eine mit völliger Klärung verbundene Fällung des größten Teiles der Fäulnisstoffe eintritt, andererseits aber auch die Praxis der technischen Wasserreinigung selbst, denn die zu diesem Zwecke verwendeten Zusätze von Ferrisalzlösungen wirken durch ihr hydrolytisch abgespaltenes Eisenoxydhydrat ebenso, wie die genannten Hydrosole.

Es entstehen demnach bei diesem Vorgang der Abwasserreinigung Adsorptionsverbindungen. W. Biltz und O. Kröhnke[2] versuchten nun weiterhin, den quantitativen Verlauf derartiger Adsorptionsvorgänge kennen zu lernen und stellten zu diesem Behufe jene Mengen an organischer Substanz fest, die durch bestimmte Mengen von Eisenoxyd (als Hydrogel angewendet) aus passenden Abwasservolumina aufgenommen wurde. Die adsorbierten Mengen wurden so ermittelt, daß vor und nach dem Umschütteln mit dem Adsorbens die Oxydierbarkeit durch Titration entsprechender Anteile bestimmt wurde.

Als ein Abwasser, das vorher durch Dialyse von oxydierbaren, kristalloiden Bestandteilen befreit wurde, in der eben beschriebenen Weise in verschiedenen Konzentrationen mit Eisenoxydhydrat geschüttelt wurde, zeigte sich nun z. B. folgendes Resultat:

Oxydierbarkeit vor der Adsorption	Oxydierbarkeit nach der Adsorption (durch je 0,309 g Fe_2O_3) C_{frei}	Durch Adsorption verschwunden C_{ads}
122	52	70
92	34	58
61	18	43
43	13	30
21	7,8	23,2
18	4,3	13,7

[1] Ber. 37. 1745—1754. 1904; Hygien. Rundschau. 1904. Nr. 9. — [2] Z. angew. Ch. 883—887. 1907; daselbst auch eine Literaturzusammenstellung über diesen Gegenstand.

Aus verdünnteren Abwässern wird also, wie hieraus ersichtlich ist, relativ weit mehr adsorbiert, als aus konzentrierteren. Dies entspricht jedoch völlig dem allgemeinen quantitativen Verlauf von Adsorptionsvorgängen (vgl. p. 113 und 131). Noch deutlicher geht der sich hierdurch äußernde Zusammenhang daraus hervor, daß in der oben gegebenen Tabelle zwischen den Werten C_{frei} (Gehalt des Wassers an oxydierbaren Stoffen nach der Adsorption) und C_{ads} (adsorbierte oxydierbare Stoffe) die Gleichung

$$\frac{C_{\text{ads}}^{1,5}}{C_{\text{frei}}} = \text{konst.} = 12{,}6$$

besteht, und daß beim Eintragen der Werte für C_{frei} als Ordinaten, jener für C_{ads} als Abszissen sich Kurven ergeben, die völlig dem Verlaufe der mehrfach erwähnten Adsorptionsisothermen entsprechen.

Toxine und Antitoxine.

Es möge nun schließlich in kürzester Weise der Umstände gedacht werden, durch welche die Kolloidchemie Wichtigkeit für die Frage der Erforschung von Wirkungen der Antitoxine auf die Toxine erlangt hat. Über diesen Vorgang bestehen zurzeit grundsätzlich verschiedene Ansichten. S. ARRHENIUS und seine Mitarbeiter [1] betrachten die Wirkung der Toxine und Antitoxine als umkehrbare chemische Reaktionen, für welche das Massenwirkungsgesetz gilt; das Gleichgewicht zwischen Toxin, Antitoxin und ihrem Neutralisationsprodukte wäre völlig dem zwischen einer schwachen Säure, einer schwachen Base und ihrem Salze, zum Beispiel Borsäure, Ammoniak und Ammoniumborat entsprechend.

Gegen diese Auffassung erhoben sich zahlreiche Bedenken; W. NERNST [2] legte dar, daß es sich bei diesen Vorgängen nicht um chemische Gleichgewichte, sondern wahrscheinlich um langsam verlaufende Adsorptionsvorgänge der beiden kolloidalen Substrate handeln dürfte. Nach den Forschungen von P. EHRLICH und seiner Mitarbeiter [3] spielt hierbei die Konstitution der in Wechselwirkung tretenden komplizierten Moleküle eine wesentliche Rolle, gewisse charakteristische Gruppen beeinflussen vorwiegend den Verlauf des Vorganges. Besonders die Annahme der Umkehrbarkeit der Reaktion scheint den Tatsachen zu widersprechen, da in Wirklichkeit eine gewisse „Verfestigung“ der an das Toxin gebundenen Antitoxinmoleküle zu konstatieren ist.

Bereits im Anschlusse an seine früher erwähnte Arbeit über die Adsorptionsverbindung von kolloidalem Eisenoxyd und As_2O_3 (vgl. p. 135) hat BILTZ versucht, die primäre Bindung von Toxin und Antitoxin als Adsorptionserscheinung zu deuten. Dieser Gedanke wurde von W. BILTZ, H. MUCH und C. SIEBERT [4] weiter ausgeführt, wobei es sich zeigte, daß eine reine Adsorptionshypothese zur Deutung der Erscheinungen nicht ausreicht, wenngleich die Gesetze der Kolloidchemie und der Adsorption bei diesen Vorgängen die entscheidende Rolle spielen dürften. Einer ähnlichen Ansicht schließt sich auch V. HENRI [5] an, indem er es für notwendig hält, dem Studium der Wirkungen von Toxinen und Antitoxinen die genaue Erforschung der gegenseitigen Einwirkung von Kolloiden vorangehen zu lassen.

---

[1] S. ARRHENIUS, Immunochemie. Leipzig. 1907; ferner u. a. S. ARRHENIUS und T. MADSEN, Z. phys. Ch. **44**. 7—62. 1903; Bull. Acad. roy. des sc. et des lettres de Danemark. 1904. Nr. 4; S. ARRHENIUS, Z. f. Elektr. **10**. 661—664. 1904; T. MADSEN und L. WALBUM, Bull. Acad. roy. des sc. et des lettres de Danemark. 1904. 425—446; T. MADSEN und H. NOPUCHI, ebenda. 1904. 447—456, 457—464; T. MADSEN, ebenda. 1905. 1—10. — [2] Z. f. Elektr. **10**. 377—380. 1904. — [3] Deutsch. med. Wochenschr. 1898. 595 u. a. — [4] BEHRINGs Beitr. z. exp. Therapie. 1905. Heft 10. — [5] Z. phys. Ch. **51**. 19—32. 1905.

Über die Erscheinung der Agglutination wurden an anderer Stelle (p. 61 und 80) kurze Andeutungen gemacht. Es ist hier noch beizutragen, daß W. BILTZ[1] den quantitaten Verlauf der Agglutination (also der Aufnahme der agglutinierenden Substanz durch Bakterien) mit der Adsorption anorganischer Kolloide durch kolloidale Gele verglich. Tatsächlich ergaben sich durch Einzeichnung der auftretenden Konzentrationswerte in ein Koordinatensystem Kurvenbilder, welche dem allgemeinen Verlauf der Adsorptionskurven (Figuren 17 und 22) völlig entsprechen. Es lassen sich daher, worauf bereits LANDSTEINER und JAGIĆ[2] aufmerksam machten, die Erfahrungen, welche VAN BEMMELEN und andere über die Adsorptionsvorgänge bei kolloidalen Stoffen gesammelt baben, unter gewissen Voraussetzungen zur Klärung der Frage nach der Agglutininverteilung übertragen. Bezüglich ausführlicherer Angaben über diese für die Biologie und Physiologie so wichtigen Tatsachen muß auf den betreffenden medizinischen Teil dieses Handbuches[3] verwiesen werden.

---

[1] Z. phys. Ch. **48.** 615—623. 1904. — [2] Münch. med. Wochenschr. 1903. Nr. 18; Wiener klin. Wochenschr. 1904. Nr. 3. — [3] Vgl. hierüber R. HOEBER, Physikalische Chemie der Zelle und der Gewebe. 2. Aufl. Leipzig. 1906. p. 237; M. JACOBY, Immunität und Disposition. Wiesbaden. 1906. p. 23 und 38.

Die Theorie der Kolloide.[1]

Mit der Experimentalforschung, welche sich das Ziel setzte, Methoden zur Gewinnung unlöslicher Stoffe in kolloidal gelöstem Zustand aufzufinden und die Eigenschaften zu untersuchen, welche den Kolloidalgebilden eigentümlich sind, entwickelte sich alsbald die theoretische Forschung, welche das Wesen dieser Gebilde, die Ursachen ihrer ganz charakteristischen Eigenschaften und den Zusammenhang dieses Komplexes von Gesetzmäßigkeiten und Erscheinungen mit anderen bekannten chemischen und physikalischen Gesetzen aufklären wollte.

Diese Fragen fanden im Laufe der Zeit völlig verschiedenartige theoretische Deutung, und schon die folgende Übersicht der wesentlichsten Betrachtungsweisen, in der vorläufig vereinzelte, völlig abweichende Ansichten gar nicht berücksichtigt sind, zeigt, wie verschieden die theoretischen Grundlagen der Natur des Kolloidalzustandes beurteilt wurden. Die Forschung der letzten Jahre hat die Erkenntnis auf diesem Gebiete allerdings mächtig gefördert, doch differieren, wie es sich zeigen wird, auch gegenwärtig die diesbezüglichen Ansichten noch sehr, und die Kolloidforschung ist noch weit davon entfernt, eine einheitliche theoretische Basis zu besitzen, die für alle Erscheinungen eine hinreichende Erklärung bieten könnte.

Die kolloidalen Sole sind, wie früher gezeigt wurde, Gebilde, die durchaus homogen erscheinen und in ihrer Beschaffenheit völlig den Eindruck von Lösungen machen; eine Lösungstheorie der Kolloide versuchte es daher, diese Gebilde als nur graduell von wahren Lösungen verschieden anzusehen und die Eigentümlichkeiten des Kolloidalzustandes den besonderen molekularen Eigenschaften des kolloidal gelösten Stoffes zuzuschreiben.

Manche Vorgänge — so vor allem die Koagulation — konnten auf diesem Wege keine ungezwungene Erklärung finden. Auffallende Analogien, welche sich bei der Sedimentation mechanischer Suspensionen durch Elektrolyte ergaben, führten daher später dazu, die kolloidalen Lösungen und ihre Eigenschaften auf Grund einer Suspensionstheorie zu erklären. Neue Tatsachen, welche die bis dahin nicht erkannte Heterogenität der Kolloide durch Anwendung physikalischer Hilfsmittel erwiesen, stützten diese Theorie. Die Erkennung der elektrischen Ladung der kleinen Teilchen führten zur Aufstellung einer Theorie, welche die elektrischen Eigenschaften der Kolloide als grundlegend für die Klarlegung der Erscheinungen betrachtet. Diese „elektrische Theorie“, deren Ausbau derzeit geeignet ist, zahlreiche Fragen dieses Gebietes erfolgreich aufzuklären, knüpft sich an die Arbeiten von W. B. Hardy, G. Bredig und J. Billitzer.

Ebenso wichtig, wie die Frage nach der Natur der Sole, ist jene nach der Natur der Gelgebilde, die oft die stabilere Form des Kolloidalzustandes

[1] Eine Übersicht über die Ansichten hierüber bis zu dem damaligen Zeitpunkt in gedrängter Form bietet: A. Müller, „Die Theorie der Kolloide.“ Leipzig. 1903.

repräsentieren. Die Forschung zeigte, daß die Abscheidung des Gels mit einer Aufnahme (Absorption) von Teilen der Flüssigkeit und ihrer Bestandteile verbunden ist; die Klarlegung der aus dieser Tatsache entwickelten Absorptionstheorie ist J. M. VAN BEMMELEN gelungen. Die erwähnte Aufnahmefähigkeit der Gele für andere Stoffe mußte einer Oberflächenwirkung zugeschrieben werden, und es fand sich hierdurch der Anlaß, die Struktur der Gele in ihrer feineren Beschaffenheit zu untersuchen, was in systematischer Weise durch BÜTSCHLI und QUINCKE geschehen ist.

In jüngster Zeit wurde, von der Tatsache ausgehend, daß alle Sole außer dem kolloidal gelösten Stoff stets geringe Mengen verunreinigender Elektrolyte enthalten, ohne deren Gegenwart sie sogar instabiler sind, versucht, das Vorhandensein gewisser Molekülkomplexe in kolloidalen Lösungen anzunehmen. Diese Theorie, welche hauptsächlich in J. DUCLAUX und E. JORDIS ihre Vertreter hat, schließt sich daher gewissermaßen an die Lösungstheorie an.

1. Die Lösungstheorie.

Die Vorstellung, daß in kolloidalen Lösungen eine Substanz wirklich gelöst enthalten ist, muß mit der Annahme verbunden werden, daß das Molekulargewicht dieser Substanz außergewöhnlich groß ist, denn nur dann läßt sich diese Vorstellung mit den Ergebnissen des Experiments, wonach die kolloidalen Lösungen einen sehr geringen osmotischen Druck besitzen und sehr langsam diffundieren, in Einklang bringen. Die organischen Kolloide ordnen sich dieser Annahme ohne weiteres unter, denn es ist eine Tatsache, daß eben jene organischen Stoffe in Lösung kolloidale Eigenschaften zeigen, die ein hohes Molekulargewicht besitzen. Die Methoden der Molekulargewichtsbestimmung für derartige Kolloide aus dem osmotischen Drucke, der Siedepunktserhöhung oder Gefrierpunktsdepression (vgl. p. 13), wenn solche überhaupt anwendbar sind, scheinen daher zu plausibeln Resultaten zu führen.

Es ist jedoch schwieriger, das Verhalten der anorganischen Kolloide auf diese Weise zu erklären, man müßte denn bei ihnen auf die Agglomeration der Moleküle zu großen Molekularkomplexen schließen.

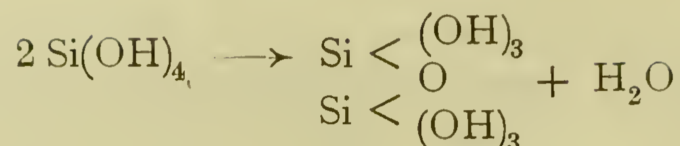
T. GRAHAM[1] sprach bereits die Vermutung aus, daß das Molekül einer Kolloidsubstanz durch Zusammentreten einer Anzahl kleinerer kristalloider Moleküle gebildet sei, so daß die Grundlage des Kolloidalzustandes in dem zusammengesetzten Charakter der Moleküle zu suchen wäre. Die Kieselsäure solle demnach z. B. zwei Reihen von Verbindungen bilden, die kristalloiden Silikate und die kolloidalen Co-Silikate, in welch letzteren die Säure ein bedeutend höheres (bis 36mal größeres) Äquivalentgewicht zu haben schien.

Von diesem Standpunkte betrachtet ließe sich die Eigenschaft der meisten Kolloide, schwer durch eine Membran zu diffundieren, durch die Größe der Molekülkomplexe erklären, die nicht fähig wären, die Poren zu durchdringen.

Die Koagulation kolloidaler Lösungen könnte dann so gedeutet werden, daß die schon bestehenden großen Molekülkomplexe unter gewissen Bedingungen zu größeren Komplexen zusammentreten, die sich sodann als sichtbare Teile von noch der Lösung trennen würden. GRAHAM[2] sagt hierüber, daß die Tendenz der Kolloidteilchen, zu adhärieren und sich zu Aggregaten zusammenzuziehen, eine ihnen eigentümliche Eigenschaft sei und zur Pektisation der Kolloide führt.

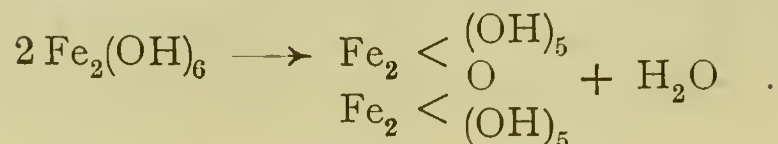
E. GRIMAUX[3] verglich ebenfalls die Koagulation kolloidaler Lösungen mit einer Kondensation. Seiner Annahme gemäß vollzieht sich z. B. die Koagulation von kolloidaler Kieselsäure nach dem Schema

[1] Ann. **121**. 1—77. 1862. — [2] Ann. de Chim. et de Phys. (4) **3**. 127. 1864. — [3] C. rend. **98**. 1578. 1884.



$$2\,Si(OH)_4 \longrightarrow \begin{matrix} Si < (OH)_3 \\ \quad\;\; O \\ Si < (OH)_3 \end{matrix} + H_2O$$

unter Wasseraustritt, ebenso jene des Eisenoxydhydratsols



$$2\,Fe_2(OH)_6 \longrightarrow \begin{matrix} Fe_2 < (OH)_5 \\ \quad\;\; O \\ Fe_2 < (OH)_5 \end{matrix} + H_2O\,.$$

Die Koagulation kolloidaler Metallsole läßt sich allerdings durch derartige Annahmen nicht erklären.

H. SCHULZE[1] nahm an, daß das Hydrosol des Arsentrisulfids eine allotrope Modifikation dieses Stoffes gelöst enthält, die durch Einwirkung von Elektrolyten unlöslich wird, ebenso wie aus Lösungen von Schwefel oder Phosphor in Schwefelkohlenstoff diese Stoffe unter der Einwirkung des Lichtes unlöslich ausfallen.

In neuerer Zeit wurde die Annahme, daß kolloidale Lösungen homogene Gebilde seien, von verschiedenen Forschern vertreten. R. ZSIGMONDY[2] hatte diese Ansicht bezüglich des nach seiner Methode dargestellten Goldhydrosols geäußert und suchte durch das Verhalten dieses Hydrosols beim Einengen, Filtrieren usw. die Homogenität desselben zu beweisen. K. STOECKL und L. VANINO[3] traten dieser Ansicht entgegen und sprachen sich für die schon von BREDIG[4] verteidigte Annahme aus, daß Goldhydrosole feine Metallsuspensionen sind: D. KONOWALOW[5] suchte insbesondere die optischen Eigenschaften, welche für eine Heterogenität der kolloidalen Lösungen sprechen (Trübung, Opaleszenz), als nicht beweiskräftig zu erweisen, indem er zeigte, daß schon ganz geringe Staubmengen in Flüssigkeiten Opaleszenz hervorbringen und daß auch ganz reine Flüssigkeiten in der Nähe des kritischen Punktes deutlich opalisieren. Er will hieraus schließen, daß in Lösungen, welche ihren Dampfdruck bei Änderung der Konzentration wenig verändern, wodurch bei ihnen durch den unbedeutendsten Arbeitsaufwand große Konzentrationsänderungen hervorgerufen werden können, die Bedingungen für das Auftreten einer deutlichen Opaleszenz gegeben sind; da die kolloidalen Sole diesen Forderungen entsprechen, würden sie, obzwar sie echte Lösungen seien, deutliches Opalisieren zeigen.

Einer vermittelnden Ansicht gibt R. ZSIGMONDY[6] Raum, indem er den Begriff der Lösung für alle Gebilde gelten läßt, welche bei gewöhnlichem Tageslichte klar erscheinen und die durch die gebräuchlichen mechanischen Trennungsmittel (Filtrieren und Dekantieren) nicht in ihre Bestandteile zerlegt werden können.

Seitdem jedoch durch die von H. BECHHOLD[7] ausgearbeitete Filtrationsmethode ein Mittel an die Hand gegeben ist, um durch passende Anordnung des Experimentes ein bestimmtes Sol einmal unverändert zu filtrieren, ein anderes Mal durch Filtration in seine Bestandteile zu sondern, sagt diese Definition nichts Bestimmtes mehr aus, wie sie überhaupt die Frage nach der Eigenart des kolloidal gelösten Zustandes völlig offen läßt.

2. Die Suspensionstheorie.

Die weitgehenden Analogien im Verhalten der mechanischen Suspensionen mit jenem der kolloidalen Lösungen wurden bereits gelegentlich der Besprechung des Verhaltens der Kolloide erörtert. Optische Eigenschaften (Trübung des

[1] J. f. prakt. Ch. (2) **25.** 431—452. 1882. — [2] Ann. **301.** 29—54. 1898; Z. phys. Ch. **33.** 63—73. 1900. — [3] Z. phys. Ch. **34.** 378—379. 1900. — [4] „Anorganische Fermente.“ — [5] Ann. Phys. (4) **10.** 360—392; **12.** 1165—1168. 1903. — [6] R. ZSIGMONDY, „Zur Erkenntnis der Kolloide.“ p. 6. — [7] Vgl. p. 27; ferner die jüngst hierüber erschienenen Abhandlungen: Z. f. Chem. und Ind. d. Koll. **2.** 3—9, 33—41. 1907; Z. phys. Ch. **60.** 257. 1907.

Mediums, das TYNDALLsche Phänomen, p. 16), die elektrische Kataphorese, endlich insbesondere die Ausflockungsvorgänge durch Elektrolyte sowie die hierbei auftretenden Gesetzmäßigkeiten (p. 58) zeigen sich in ganz analoger Weise bei mechanischen Suspensionen wie auch bei kolloidalen Solen. Diese Übereinstimmungen rechtfertigen die heute wohl allgemein anerkannte Anschauung, daß die Sole als außerordentlich feine Suspensionen, also zweiphasige Gebilde von großer Oberflächenentwickelung anzusehen sind, eine Ansicht, welche durch die Auffindung und Entwickelung der ultramikroskopischen Beleuchtungsmethode (p. 18) positive Beweise fand.

Hierbei ist auf Grund allgemeiner Betrachtungen, welche G. QUINCKE und letzthin WOLFGANG OSTWALD[1] angestellt hat, anzunehmen, daß der in kolloidalen Lösungen in fein verteiltem Zustand enthaltene Anteil, (die „disperse Phase"), entweder fest oder flüssig sein kann. Im ersten Falle, wie er z. B. bei den Hydrosolen der Metalle und Metallsulfide vorliegt, sind die Systeme wirkliche Suspensionen, im zweiten Falle (z. B. bei Eiweiß- oder Gummilösungen) hingegen eigentlich Emulsionen. — Inwiefern diese Überlegungen geeignet sind, eine Systematik des Gebiets der kolloidalen Lösungen zu ergeben, wie WOLFGANG OSTWALD will, wird weiter unten erörtert.

Die Annahme des Suspensionscharakters der kolloidalen Lösungen — welche jedoch, wie späterhin gezeigt wird, nicht allgemein anerkannt wurde — stimmt auch mit anderen Eigenschaften der Kolloide bestens überein; denn auch mechanische Suspensionen zeigen keine Diffusion, Änderung des Dampfdrucks und Gefrierpunktes. Wenn nun auch die Sole vielfach einen bestimmten, geringen osmotischen Druck zeigen (vgl. p. 13 und 145), also eine bestimmte, kleine Arbeit zur Trennung des „Lösungsmittels" vom „Gelösten" erfordern, so kann dieser geringe Arbeitsbetrag den niemals fehlenden Verunreinigungen mit Kristalloiden, einer sehr geringen Löslichkeit des Kolloids, ferner der Arbeit, welche die Entfernung des Wassers von den ungeheuer entwickelten Oberflächen erfordert, endlich sogar einem durch kapillarelektrische Abstoßungen der Teilchen hervorgerufenen „pseudosmotischen" Druck zugeschrieben werden. Das Bestehen eines solchen steht an sich mit den neueren molekularkinetischen Forschungen über die Molekularbewegung (vgl. p. 32) im Einklang.

Die Auffassung der kolloidalen Lösungen als feine Verteilungen hat fernerhin durch Anwendung der bei mechanischen Suspensionen aufgefundenen elektrischen Erscheinungen und Gesetze sehr anschauliche Erklärungen für die auf andere Weise schwer zu deutenden Vorgänge der Sedimentation und Koagulation zu geben vermocht.

Die Ansicht, daß kolloidale Lösungen Suspensionen feinster Teilchen in Flüssigkeiten seien, wurde bereits geäußert, ehe überhaupt der Begriff des kolloidalen Zustandes präzisiert war.

FARADAY[2] bezeichnete z. B. das Goldhydrosol, welches er durch Reduktion einer Goldchloridlösung mittels gelbem Phosphor erhielt, als „Suspension feinster Goldteilchen". — BERZELIUS[3] äußerte sich über das Hydrosol des Schwefelarsens folgendermaßen: „Die Lösung des Schwefelarsen ist nur eine Suspension durchsichtiger Teile".

J. STINGL und T. MORAWSKY[4] erhielten durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf schweflige Säure eine gelblich-weiße Flüssigkeit, die Schwefel in homogener Verteilung enthält; die genannten Forscher bezeichnen das so entstehende Gebilde als Suspension feiner Schwefelteile in Wasser. — SOBRERO und

[1] Z. f. Chem. und Ind. d. Koll. 1. 333. 1907. — [2] Phil. Mag. (4) 14. 401—417, 512—539. 1857. — [3] BERZELIUS, Lehrbuch der Chemie, Übersetzung von WÖHLER, 5. Aufl. Band II. 269. — [4] J. f. prakt. Ch. (2) 20. 76—105. 1879.

SELMI[1] hatten schon früher bezüglich des Schwefelhydrosols einer ähnlichen Ansicht Ausdruck gegeben.

Die Versuche P. EBELLS[2] über die Sedimentation von Ultramarinsuspensionen durch Salzlösungen gaben zuerst streng experimentelle Anhaltspunkte für einen Vergleich der kolloidalen Sole mit feinen Suspensionen. Seither haben sich, wie bereits erwähnt wurde, die beobachteten Analogien so erweitert, daß der Boden der Lösungstheorie völlig verlassen wurde und durch das Studium des Verhaltens der Suspensionen eine neue „Suspensionstheorie“ gewonnen wurde.

Doch wurde dieser Standpunkt nicht allgemein anerkannt, besonders R. ZSIGMONDY[3] vertrat, wie oben (p. 146) erwähnt wurde, die Ansicht, das Goldhydrosol sei eine wahre Lösung und betont auch neuerdings,[4] daß in diesem Gebilde wohl Heterogenität bestehe, doch in einem Feinheitsgrade, der eher durch das Wort „Zerteilung“ als durch den Begriff „Suspension“ gekennzeichnet werden soll.

Es ist allerdings fraglich, ob dieser Vorschlag nunmehr, da die Bezeichnung „Suspension“ in der Kolloidforschung längst eingebürgert ist, viel Beifall finden wird. Seitdem die Ultramikroskopie präzisen Aufschluß über die Dimensionen der Einzelteilchen zu geben vermag, liegt die Möglichkeit eines Mißverständnisses durch die Übertragung des Begriffes „Suspension“ auf die kolloidalen Sole kaum mehr nahe. „Zerteilung“ ist ebensowenig ein einheitlicher Begriff wie „Suspension“; auch ein Gel, welches etwa aus einem Metallsol durch Elektrolytzusatz ausgefällt wird, befindet sich im Zustande feinster Zerteilung. Gerade das „Schwebendbleiben der Teilchen in der Flüssigkeit“, wie es für den Solzustand charakteristisch ist, wird viel besser durch das Wort „Suspension“ gekennzeichnet.

Hatten u. a. K. STOECKL und L. VANINO[5] (s. p. 146) gegen die Auffassung ZSIGMONDYS, das Goldhydrosol sei eine wahre Lösung, Stellung genommen, so beschäftigten sich C. BARUS und E. A. SCHNEIDER[6] bereits zu einem weit früheren Zeitpunkte mit der Frage nach der Natur der kolloidalen Lösungen, wobei sie den Suspensionscharakter dieser Gebilde als Grundlage ihrer Betrachtungen hervorhoben. Bezüglich der Größe der Einzelteilchen gaben diese Forscher der Ansicht Ausdruck, daß Partikelchen in kolloidalen Solen aus 1000, 100 oder noch weniger Molekülen bestehen könnten. Gebilde, welche eine derartig feine Inhomogenität zeigen, seien naturgemäß von wahren Lösungen kaum zu unterscheiden.

Wie schon erwähnt wurde, hat erst die Berücksichtigung der elektrischen Ladung der inhomogenen Teilchen zu einer theoretischen Erkenntnis der Kolloide geführt, welche durch die älteren, hypothetischen Suspensionstheorien nicht erreicht werden konnte.

Es bietet sich daher Gelegenheit, zunächst die mit der Vorstellung einer elektrischen Ladung der Kolloidteilchen zusammenhängenden Theorien zu erörtern.

a) Theorien von Hardy und Bredig.

Verfolgt man die verschiedenen experimentellen Tatsachen über die Koagulation kolloidaler Lösungen, so lassen gewisse Anzeichen einen Zusammenhang dieses Vorganges mit elektrischen Erscheinungen erkennen.

Einerseits wurde gezeigt, daß im allgemeinen nur Elektrolyte imstande sind,

---

[1] Ann. Chim. Phys. (3) **28.** 210—215. 1850. — [2] Ber. **16.** 2429—2432. 1883. — [3] Ann. **301.** 29—54. 1898; Z. phys. Ch. **33.** 63—73. 1900. — [4] „Zur Erkenntnis der Kolloide.“ p. 8. — [5] Z. phys. Ch. **30.** 98—112. 1899; **34.** 378—379. 1900. — [6] Z. phys. Ch. **8.** 278—298. 1891.

Fällungen zu verursachen; andrerseits erwies es sich, daß die Intensität der Fällungswirkung mit steigendem Dissoziationsgrad wächst (p. 50).

Die Konvektion der Teilchen im Stromgefälle (bei Suspensionen und Kolloiden) deutet ferner auf das Bestehen einer elektrischen Potentialdifferenz, einer bestimmten Ladung der Teilchen gegen das Medium.

W. B. HARDY[1] hat nun zuerst bewiesen, daß gewisse Elektrolytzusätze das Vorzeichen des Wanderungssinnes, daher auch die Potentialdifferenz der Teilchen gegen das Medium ändern können (vgl. p. 42). Als die Kataphorese von Eiweiß in alkalischer Lösung untersucht wurde, zeigte sich eine Wanderung desselben zur Anode; in saurer Lösung wanderten die Teilchen hingegen zur Kathode. Es muß also angenommen werden, daß die Teilchen in alkalischen Eiweißlösungen negative, in sauren positive Ladung besitzen, während die Flüssigkeit jeweils entgegengesetzt geladen ist. Wenn die Lösung neutral ist, besteht zwischen Teilchen und Wasser beinahe keine Potentialdifferenz, beide sind „isoelektrisch“. Dieser Punkt ist nun nach HARDYs Annahme für jedes Kolloid von großer Wichtigkeit, da bei Annäherung an ihn die Beständigkeit des Hydrosols abnimmt; wenn er erreicht ist, tritt Ausflockung durch Elektrolyte ein. Die Kolloide wären daher am labilsten, wenn ihre Teilchen in keinem elektrischen Gegensatz zum Medium stehen.

Da die meisten Suspensionen und Kolloide negative Ladung der Teilchen zeigen, so würde die vorwiegende Wirkung des Kations bei der Koagulation darauf zurückzuführen sein, daß die Ladung des Ions die entgegengesetzte des Teilchens aufhebt, wodurch der isoelektrische Punkt erreicht wird. Hiermit konnte auch die Beobachtung in Einklang gebracht werden, daß umgekehrt beim Eisenoxydhydrosol, das kathodische Konvektion zeigt, die Wirkung der Anionen des fällenden Salzes vorwiegt (vgl. p. 49). Zur Erklärung dieser Theorie hat HARDY die Hypothese entwickelt, daß infolge des Ausgleiches der Potentialdifferenz eine Bewegung der Teilchen keine elektrische Arbeit mehr zu leisten hat, so daß die Teilchen nunmehr der Gravitation folgend, sich senken und ausflocken können.

In deutlicherer Weise konnte G. BREDIG[2] den Zusammenhang der Teilchenladung mit der Beständigkeit des Kolloidgebildes erläutern, indem er außer auf die eben erörterten Beobachtungen auf den gesetzmäßigen Zusammenhang zwischen der Oberflächenspannung zweier Medien gegeneinander und ihrer Potentialdifferenz hinwies.

LIPPMANN[3] hatte nachgewiesen, daß beim System Quecksilber-Schwefelsäure sich eine Beziehung zwischen elektrischen Ladungen und Oberflächenspannungen finden ließ. Wurden die ersteren als Abszissen, die letzteren als Ordinaten eines rechtwinkligen Koordinatensystems verzeichnet, so ergab sich eine kontinuierliche Kurve, die bei etwa 1 Volt ein Maximum zeigte. — HELMHOLTZ[4] zeigte dann, daß jeder Änderung der elektrischen Energie eine gleichgroße Änderung der Oberflächenenergie entspreche. Ist s die Fläche, γ die Oberflächenspannung des Quecksilbers, ferner π die Potentialdifferenz zwischen Metall und Flüssigkeit, ε die elektrische Ladung, so besteht die Beziehung:

$$-s \cdot \partial\gamma = \varepsilon \cdot \partial\pi$$

$$\frac{\partial\gamma}{\partial\pi} = -\frac{\varepsilon}{s}\ .$$

Wird $\frac{\partial\gamma}{\partial\pi} = 0$, erreicht also die Oberflächenspannung ein Maximum, so besitzt nach HELMHOLTZ das Quecksilber keine elektrische Ladung.

[1] Z. phys. Ch. **33.** 385—400. 1900. — [2] l. c. — [3] Ann. chim. phys. (5) **5.** 494 1875; Ann. (2) **149.** 547. 1873, — [4] Ann. Phys. (3) **7.** 337. 1879.

Diese Beziehung soll, wie beiläufig bemerkt wird, nach OSTWALD ein Mittel zur direkten Messung von Potentialdifferenzen zwischen Metallen und Elektrolyten liefern; die elektromotorische Kraft, bei der die Oberflächenspannung des Quecksilbers — im System Hg/Elektrolyt — ein Maximum erreicht, würde dann der Größe nach den ursprünglichen Potentialunterschied zwischen Hg und Elektrolyt ergeben. Auf Grund dieses Prinzips konnte V. ROTHMUND[1] z. B. die Potentialdifferenzen von Quecksilber, Bleiamalgam, Wismutamalgam, Kupferamalgam gegen n-Schwefelsäure, von Quecksilber in Lösungen seiner komplexen Salze u. a. bestimmen.

Die Folgerungen BREDIGS aus dem Komplexe der bisher angedeuteten Gesetzmäßigkeiten führen nun zu folgender Theorie. Im isolelektrischen Punkt (der sich nach HARDY durch größte Unbeständigkeit der Kolloide kennzeichnet), erreicht nach der eben erwähnten Betrachtung von HELMHOLTZ die gegenseitige Oberflächenspannung ein Maximum. Es erklärt sich daher, daß gerade die isoelektrischen Kolloide unter dem Einflusse dieser maximalen Oberflächenspannung einer Verkleinerung ihrer Oberfläche zustreben, die eben durch Zusammenflockung erreicht wird. — Die Beeinflussung der elektrischen Potentialdifferenz zweier angrenzender Medien durch Ionenzusatz läßt sich, wie BREDIG weiter ausführt, auf Grund eines von W. NERNST[2] ausgesprochenen Prinzips erklären. Nach diesem besitzt jedes Ion wie jede andere Molekülgattung einen spezifischen Teilungskoeffizienten zwischen zwei Phasen. Sind diese Koeffizienten für die beiden Ionen eines Elektrolyten verschieden, so beeinflußt diese Verschiedenheit die gegenseitige Oberflächenspannung und Potentialdifferenz der beiden Medien, indem z. B. die Phase, in welcher das Kation löslicher ist als das Anion, infolge des Überschusses an Kation positive Ladung erhält. War in dieser Phase schon eine positive Ladung vorhanden, so würde sie vergrößert, eine negative würde vermindert, hierdurch müßte auch die gegenseitige Oberflächenspannung der beiden Phasen ab- oder zunehmen. Dieses Prinzip erklärt nach BREDIG auch deutlicher als jenes von HARDY den vorwiegenden Einfluß der Kationen auf — geladene, der Anionen auf + geladene Kolloide.

Im Zusammenhang hiermit sei auf die früher (p. 44) erwähnten Untersuchungen J. PERRINS hingewiesen, wonach ganz geringfügige Zusätze gewisser Elektrolyte die Größe und das Vorzeichen der Ladung von suspendierten und kolloidal gelösten Teilchen wesentlich zu beeinflussen vermögen. H-Ion erhöht z. B. die Potentialdifferenz positiv geladener, OH′-Ion jene negativ geladener Teilchen.

Nach weiteren theoretischen Ausführungen PERRINS,[3] die sich nun wesentlich an die eben erörterten Theorien anschließen, vermögen daher H˙-Ionen positiv geladene, OH′-Ionen hingegen negativ geladene kolloidale Lösungen zu stabilisieren. Die jeweils entgegengesetzten Ionen vermindern jedoch die Ladung der Einzelteilchen, es tritt schließlich, falls sich hierbei völlige Entladung der Teilchen vollzieht, Ausflockung des Kolloids ein.

Hinsichtlich der Ursachen dieses Vorganges gelangt PERRIN zu denselben Schlußfolgerungen, welche bereits BREDIG (s. oben) hierfür als maßgebend erkannt hatte. Er nimmt nämlich an, daß die Oberflächenspannung an sich auf eine Zusammenballung der Teilchen hinwirkt, jedoch in ihrer dahinzielenden Wirkung durch die bestehenden elektrischen Kräfte paralysiert wird. Die bestehende Potentialdifferenz zwischen Teilchen und Flüssigkeit ist demnach für die Stabilität des betreffenden Sols maßgebend; PERRIN bezeichnet sie daher als „Beständigkeitsmoment“ der kolloidalen Lösung. Verschwindet sie (wird also HARDYS „isoelektrischer Punkt“ erreicht), so bewirkt die Oberflächenspannung das Eintreten der Koagulation.

---

[1] Z. phys. Ch. **15**. 1—32. 1894. — [2] Z. phys. Ch. **9**. 139. 1892; **13**. 531. 1894. — [3] Journ. de Chim. Phys. **3**. 50—110. 1905.

b) Theorie von Freundlich.

Auf Grund experimenteller Untersuchungen über die Ausfällung kolloidaler Lösungen durch Elektrolyte kommt H. FREUNDLICH [1] zu theoretischen Folgerungen, die in manchen Punkten von den Anschauungen BREDIGs abweichen. Aus thermodynamischen Betrachtungen, die LUTHER anstellte, ergibt sich die Folgerung, daß die Potentialdifferenz an der Grenzfläche zweier Medien beim Verteilungsgleichgewicht von den absoluten Konzentrationen des Elektrolyten unabhängig sei. Wäre daher, wie BREDIG annimmt, die durch Verschiedenheit des Teilungskoeffizienten entstehende Potentialdifferenz für den Fällungsvorgang maßgebend, so müßte jeder fällende Elektrolyt unabhängig von seiner Konzentration das Sol ausflocken. Diese Forderung steht mit der vielfach erwiesenen Tatsache, daß ein bestimmter „Schwellenwert" überschritten werden muß, um den Eintritt der Koagulation zu bewirken (vgl. p. 47), im Widerspruch, ebenso mit FREUNDLICHs Beobachtungen, daß Salzmengen, welche wenig oberhalb dieses Wertes liegen, nur sehr langsam und unvollständig ausflocken.

Diese theoretische Betrachtung läßt eine gewisse Abänderung der bisher gegebenen Ansichten nötig erscheinen; einige experimentelle Ergebnisse zeitigten ferner Tatsachen, die sich mit den bisher erörterten Theorien ebensowenig vereinbaren ließen. Es zeigte sich nämlich, daß die Schnelligkeit, mit welcher die Salzlösung dem Sol zugefügt wird, von großer Bedeutung für den Verlauf des Fällungsvorganges ist.

Ein bestimmtes Arsensulfidsol wurde zum Beispiel von einer gewissen Menge Bariumchlorid in Lösung, die *auf einmal* zugesetzt wurde, in zwei Stunden völlig ausgefällt. Wurde dieselbe Menge Bariumchlorid, *jedoch in kleinen Anteilen, die jedesmal in längeren Zwischenräumen zugefügt wurden*, verwendet, so erwies sich nunmehr zwei Stunden nach vollendetem Zusatz des gesamten Quantums die Fällung als *unvollständig*; es mußte, um vollständige Ausflockung zu bewirken, noch eine weitere Menge Salzlösung zugefügt werden, die umso größer sein mußte, je langsamer der Zusatz der ersten Salzmengen erfolgt war. Es hat also den Anschein, als ob das Sol sich durch langsameren Salzzusatz sich an dessen Wirkungen „*gewöhnen*", gewissermaßen unempfindlicher würde. Ähnliches ließ sich auch bei den Solen des Ferrihydroxyds und Platins erweisen.

Derartige zeitliche Einflüsse lassen sich nun auf Grund von Theorien, nach welchen nur statische Gleichgewichtsverhältnisse eine Rolle spielen, gar nicht erklären, sondern nur durch einen zeitlichen Vorgang, der ähnlich wie die Diffusion verläuft. BREDIG hatte ja, wie bereits erwähnt wurde (p. 150), das NERNSTsche Prinzip der Ionendiffusion zur Erklärung herangezogen, doch mußten, um die oben erörterten theoretischen Einwände sowie besonders die einseitige Bevorzugung eines Ions genügend erklären zu können, hierzu gewisse hypothetische Annahmen gemacht werden.

Wird nämlich angenommen, daß die Oberfläche des kolloidal gelösten Stoffes gewissermaßen „halbdurchlässig" für verschiedene Ionen sei, indem sie die Wanderungsgeschwindigkeit des entgegengesetzt geladenen Ions vergrößert (und zwar umso mehr, je höherwertig das Ion ist), während sie die Wanderungsgeschwindigkeit des gleichgeladenen Ions verkleinert (für dieses also undurchlässig ist), so findet der ganze Komplex von Erscheinungen folgende Deutung.

Die Teilchen eines Arsensulfidsols tragen zum Beispiel negative Ladung; die Grenzfläche würde nach der eben gegebenen Hypothese für Kationen leicht durchlässig sein, hingegen die Wanderungsgeschwindigkeit der Anionen verkleinern. Durch dieses Vorauseilen der Kationen entsteht nun eine Potentialdifferenz, die

---

[1] Z. phys. Ch. **44**. 129—160. 1903.

der ursprünglich vorhandenen entgegengesetzt ist, so daß die gesamte Potentialdifferenz an der Grenzfläche abnimmt; hierdurch wird die Oberflächenspannung vergrößert und es kommt zu der von BREDIG erläuterten Verkleinerung der Oberfläche durch Zusammenflocken. Da die Wanderungsgeschwindigkeit höherwertiger Kationen in höherem Maße vergrößert wird, muß auch die durch Diffusion entstehende Potentialdifferenz mit der Wertigkeit des Kations zunehmen. Um daher gleiche Beeinflussung des Fällungsvorganges zu veranlassen, muß die Konzentration höherwertiger Kationen entsprechend geringer sein.

Für Ferrihydroxydsol, dessen Teilchen positive Ladung tragen, gelten demnach die entgegengesetzten Bedingungen: Durchlässigkeit der Grenzfläche für Anionen, Undurchlässigkeit für Kationen, einseitiger Einfluß der Anionen und ihrer Wertigkeit. Die Ergebnisse des Experiments bestätigten auch hier mehrfach die Forderungen der Hypothese.

So befriedigend sich durch diese Theorie zahlreiche Tatsachen erklären lassen, können eine Reihe experimenteller Beobachtungen auch auf Grund dieser Annahmen nicht gedeutet werden. So ist z. B. nach FREUNDLICHS Beobachtung auch den spezifischen chemischen Eigenschaften der fällenden Stoffe ein wichtiger, jedoch noch unaufgeklärter Einfluß zuzuschreiben. —

c) Theorie von Billitzer.

Die Theorien J. BILLITZERS nehmen von Experimentaluntersuchungen ihren Ausgang, welche zu dem Zweck unternommen wurden, um die Gesetze der Änderung von Potentialdifferenzen feiner Metallteilchen gegen ein flüssiges Medium durch verschiedenartige Zusätze festzustellen und damit neue Gesichtspunkte zur Beurteilung der HELMHOLTZschen Hypothese der elektrischen Doppelschicht (vgl. p. 38) zu gewinnen.

Von den Versuchsergebnissen[1] dieser Arbeiten ist zunächst die Tatsache hervorzuheben, daß Zusätze von Nichtelektrolyten (Alkohol, Formaldehyd) die Kataphorese von kolloidalem Platin gegen das Medium wesentlich beeinflussen. Es gelingt sogar bei bestimmten Alkohol-Wassermischungen (z. B. 3—4 Alkohol : 1 Wasser) diese Wanderung zum Verschwinden zu bringen, bei anderen Zusammensetzungen die Richtung der Wanderung umzukehren. Andererseits bewirken gewisse Salze, die weder hydrolytisch gespalten sind, noch Oxydations- oder Reduktionswirkungen ausüben (z. B. KCl) beinahe keine Änderung derselben und damit nach BILLITZERS Ansicht der Potentialdifferenz.

Andere Untersuchungen[2] haben gezeigt, daß polarisiertes Quecksilber seine maximale Oberflächenspannung nicht beim Verschwinden der Potentialdifferenz gegen die Lösung, sondern bei einem um etwa $^3/_4$ Volt hiervon entfernten Potential zeigt.

Für die Theorie der Kolloide haben diese Ergebnisse aus folgenden Gründen Wichtigkeit: Zusatz des Nichtelektrolyten Alkohol vermag ein Kolloid „isoelektrisch" zu machen; trotzdem wird dieses nicht instabiler, wie die früher erwähnten Theorien von HARDY und BREDIG fordern würden. Zusatz von gewissen Elektrolyten (KCl) beeinflußt hingegen nach BILLITZER die Potentialdifferenz beinahe gar nicht, trotzdem tritt Ausfällung ein.

Nach jenen oben erörterten Theorien müßte ferner die Instabilität eines Kolloids durch Verminderung der Potentialdifferenz bewirkt werden. Es zeigte sich jedoch, daß kolloidales Platin, das mit durchgeleitetem Wasserstoffgas beladen wurde, bei Zusatz von Alkali eine Erhöhung der Potentialdifferenz, sauerstoffbeladenes Platin durch Alkalizusatz zunächst eine Verminderung bis

[1] Wien. Ber. **112.** 95—139. 1903. — [2] Wien. Ber. **111.** 1393—1432. 1902; **113.** 1159—1207. 1904; Z. phys. Ch. **45.** 307—330. 1903.

zum Nullpunkt, dann ebenfalls eine Erhöhung bei wachsenden Säurezusätzen erkennen ließ; trotzdem nahm jedesmal die Instabilität dieser Sole (die Koagulationsgeschwindigkeit) bei wachsendem Elektrolytgehalte zu.

Da nun nach dem oben Gesagten der „isoelektrische“ Punkt auch nicht mit dem der maximalen Oberflächenspannung zusammentrifft, versucht Billitzer die Theorien von Hardy und Bredig durch gewisse hypothetische Annahmen zu ergänzen.

Billitzers Theorie will eine für alle Fällungswirkungen bei kolloidalen Lösungen geltende allgemeine Erklärung finden. Um hierzu zu gelangen, wurde zunächst die Frage des elektrischen Gegensatzes der Kolloidteilchen gegen das Medium entwickelt, wobei es notwendig erschien, die Helmholtzsche Theorie der elektrischen Doppelschicht in gewisser Hinsicht zu modifizieren.

In kurzen Zügen wurden die Prinzipien derselben schon früher (p. 38) dargelegt. Es mögen im folgenden die Annahmen, welche die elektroosmotischen Bewegungserscheinungen erklären sollen, neuerlich erörtert werden.

Die Helmholtzsche Theorie geht zur Erklärung der Kataphorese von folgenden Vorstellungen aus: Im elektrischen Stromgefälle verschieben sich die Belegungen der Doppelschicht zueinander; da nun die Flüssigkeit nicht völlig isoliert, gibt der Teil der Doppelschicht, welcher in die Flüssigkeit fällt und sich vom entgegengesetzt geladenen Anteil entfernt hat, seine Ladung an andere Flüssigkeitsteilchen ab, die dem suspendierten Körper näherliegen. Durch den Einfluß des Potentialgefälles rückt der suspendierte Körper im selben Maße vor, als der andere Teil der Doppelschicht ihm nachrückt.

Diese Erklärung von Helmholtz bietet nun gewisse Schwierigkeiten, besonders kann die Hypothese des Nachrückens der Teile der Doppelschicht und des Verschiebens der beiden Belegungen durch so geringe mechanische Kräfte, wie sie bei den Strömungströmen wirksam sind, mit der Vorstellung schwer vereinbart werden.

Billitzer macht daher die hypothetische Annahme, daß die beiden Belegungen der Doppelschicht nicht erst durch eine Potentialdifferenz auseinandergeschoben werden, sondern daß schon vor dem Durchgange des Stromes eine solche Spaltung besteht, indem geladene Flüssigkeitsteilchen der äußeren Doppelschicht in die Flüssigkeit diffundieren. Es heben sich nun die Ladungen der Doppelschichtbelegungen nicht mehr völlig auf, so daß suspendierter Körper und die in der Flüssigkeit enthaltenen geladenen Teilchen (die von der „Dissoziation“ der Doppelschicht stammen), entgegengesetzt gleiche freie Ladungen enthalten. Die suspendierten Teilchen verhalten sich also in gewissem Sinne wie Ionen.

Nach diesen Voraussetzungen würde sich der Vorgang des Ausfällens kolloidaler Lösungen folgendermaßen darstellen: Vereinigen sich geladene Teilchen zu Komplexen, so vermindert sich ihre Kapazität; hierdurch wird eine Erhöhung des Potentials, also bei konstanter Elektrizitätsmenge in einem isolierenden Medium eine Erhöhung der freien Energie bedingt. Da sich ein derartiger Vorgang nach den Hauptsätzen der Thermodynamik nicht „von selbst“ abspielen kann, sind Sole in isolierenden Medien besonders stabil. Derartige Sole können ferner nur dann ausgeflockt werden, wenn die molekularen Anziehungskräfte, die Gravitation und die Tendenz der Körper zur Oberflächenverkleinerung so vorherrschen, daß sie durch die Ausflockung zusammen doch eine Abnahme der freien Energie herbeiführen. Dies ist bei mechanischen Suspensionen, ferner bei Kolloiden, die geringe oder gar keine Potentialdifferenz zwischen Teilchen und Flüssigkeit besitzen, der Fall.

Ist das Medium jedoch ein Elektrolyt, so läßt sich der Vorgang folgendermaßen darstellen. Jedes Ion trägt eine elektrische Ladung, welche die der einzelnen Partikeln erheblich übertrifft. Trugen die Teilchen infolge entsprechender „Dissoziation der Doppelschicht“ (vgl. oben) z. B. negative Ladung,

so werden sich viele derselben um ein Kation scharen, bis der gesamte Komplex elektrisch neutral ist. Der Vorgang repräsentiert eine Arbeitsleistung, ist daher mit einer Verminderung der freien Energie verbunden und kann sich also von selbst abspielen. Wenn die Komplexe, welche sich derartig bilden, eine gewisse kritische Größe erreichen, können sie der Schwerkraft folgend ausfallen. Die Ionen bilden also gleichsam „Kondensationskerne“, um die sich die entgegengesetzt geladenen Teilchen scharen.

Nach der oben erörterten modifizierten Vorstellung der Doppelschicht ist die „Ladung“ des suspendierten Körpers einer Diffusion geladener Teilchen in die Flüssigkeit zuzuschreiben. Während nun, wie oben gesagt wurde, z. B. negativ geladene Kolloidteilchen sich um ein Kernkation kondensieren, bleibt der positiv geladene Anteil der Doppelschicht in der Lösung zurück.

Unter den bisher gemachten Voraussetzungen können einige charakteristische Eigenschaften von Kolloiden in folgender Weise gedeutet werden:

Der Einfluß der Leitfähigkeit (Ionenkonzentration) des fällenden Ions auf die Geschwindigkeit des Fällungsvorganges (p. 50), die Tatsache, daß in reinem Wasser, einem der allerschlechtesten Elektrolyten, die Sole sehr haltbar sind, der Umstand ferner, daß immer das entgegengesetzt geladene Ion für die Fällung maßgebend ist — alle diese Tatsachen finden ohne weiteres durch entsprechende einfache Überlegungen ihre Aufklärung.

Es erhellt ferner, daß Sole um so stabiler sind, je kleiner ihre Teile sind, da dann die Wahrscheinlichkeit, daß zahlreiche Teilchen zusammentreten, geringer wird; daß aus ähnlichen Gründen verdünntere Kolloide eine größere Fällungsgrenze haben, als konzentriertere; daß der Schwellenwert gleicher Elektrolyte für mechanische Suspensionen kleiner ist als für kolloidale Sole, denn die ersteren enthalten schon von Haus aus größere Teilchen.

Allzu schwach und sehr stark geladene Kolloide werden relativ am stabilsten sein; die ersten, weil die Zahl der zu sammelnden Teile groß ist; die zweiten, weil sie sehr klein bleibt. Im „isoelektrischen“ Punkte kann unter Umständen diesen Gründen zufolge sogar ein Maximum der Stabilität auftreten, wie sich tatsächlich aus Beobachtungen ergibt, die W. Flemming[1] über die Gerinnungsgeschwindigkeit von Kieselsäuresol mit verschiedenen Alkali- und Säurezusätzen angestellt hatte.

Besonders hervorzuheben sind unter Zugrundelegung der entwickelten Vorstellungen die Vorgänge der Adsorption des fällenden Ions durch das ausfallende Gel (vgl. p. 52), welche nach Billitzer dadurch erklärt werden sollen, daß das fällende Ion die Rolle eines Kondensationskernes spielt. Das negativ geladene As_2S_3 adsorbiert ausfällende Kationen (Ba aus $BaCl_2$, S. E. Linder und H. Picton[2]; Ca aus $CaCl_2$, Sr aus $SrCl_2$, W. R. Whitney und G. E. Ober[3]); ebenso adsorbieren negativ geladene mechanische Suspensionen z. B. Cu aus $CuSO_4$ (W. Spring[4]). Versuche von Billitzer zeigten, daß die Adsorption tatsächlich während der Koagulation stattfindet; denn wurden zu Solen von As_2S_3 oder Pt zunächst kleine Mengen von Schutzkolloid und nachträglich Elektrolyte gefügt, so fand keine Adsorption statt.

Die Tatsache, daß verschiedene Metalle im Gel im Verhältnis ihrer chemischen Äquivalente vertretbar sind (vgl. p. 51) läßt sich auf Grund der erörterten Prinzipien leicht verstehen. Sie führt zu der weiteren Folgerung, daß die Menge der beim Fällungsvorgange mitgerissenen Ionen, und ihr entsprechend auch die eventuelle Titeränderung der Lösung, Aufschluß über die Größe der Ladung eines Kolloids gibt, da die Fällung unter elektrischer Neutralisation verläuft.

Inwiefern diese Überlegung für die Erkenntnis des gegenseitigen

[1] Z. phys. Ch. **41.** 427—457. 1902. — [2] Journ. Chem. Soc. **67.** 63. 1895. — [3] Journ. Americ. Chem. Soc. **23.** 842—863. 1902. — [4] Arch. des scienc. phys. et natur. (4) **10.** 305.

Fällungsvorganges von Kolloiden von Wichtigkeit ist, wurde bereits an anderer Stelle (p. 78) kurz gezeigt.

Einige Anomalien können ferner einer befriedigenden Erklärung zugeführt werden, so z. B. die experimentellen Ergebnisse von G. QUINCKE,[1] wonach auch Nichtelektrolyte auf Sole und Suspensionen fällende Wirkung ausüben, wenn man annimmt, daß durch die Änderungen der Potentialdifferenz, welche Zusätze von Nichtelektrolyten hervorrufen, verschiedenartig geladene Teilchen der Suspension entstehen, welche zusammentreten, oder daß das System den isoelektrischen Punkt erreicht.

Auch der Vorgang der Peptisation, also der Rückversetzung eines Gels in den kolloidal gelösten Zustand findet, wie bereits früher (p. 79) gezeigt wurde, nach diesen Prinzipien eine verständliche Deutung.

Es läßt sich allgemein sagen, daß Fällungen von Kolloiden eintreten, wenn entgegengesetzt geladene Ionen oder Kolloidteile die ursprüngliche Ladung des zu fällenden Kolloids neutralisieren, daß umgekehrt Wiederauflösung von Gelen stattfindet, wenn Zusätze es bewirken, daß die im Gel vorhandenen Bestandteile gleichen Ladungssinn annehmen, indem gewissermaßen einer der beiden Anteile des Gels umgeladen wird. Unter „Bestandteilen des Gels" sind hierbei einerseits die ursprünglich kolloidal gelöste Substanz, andererseits der im Verlauf der Koagulation hinzugetretene Stoff, also z. B. fällendes, adsorbiertes Ion bei der Koagulation durch Elektrolyte, bzw. fällendes zweites Kolloid bei gegenseitiger Kolloidfällung verstanden. Dieses Prinzip vermag nicht nur die einfache Koagulation durch Elektrolyte, sondern auch viele komplizierte Fällungs- und Lösungsvorgänge zu erklären.

Die folgende Zusammenstellung verschiedener Versuchsergebnisse, die, trotzdem sie völlig differierenden Klassen von Kolloiden angehören, durchwegs beste Übereinstimmung mit den Forderungen der Theorie zeigen, läßt diese Beziehungen klar hervortreten. In der ersten Kolumne ist das Kolloid I, in der zweiten der fällende Bestandteil (Ion oder Kolloid, bzw. Suspension, II), angegeben, die Zeichen + oder — bedeuten den Ladungssinn. In der nächsten Kolumne ist, falls Wiederauflösung des Komplexes I + II beobachtet wurde, die Substanz angegeben, welche eine solche bewirkte, die darauffolgende Ziffer zeigt an, welche der beiden Komponenten durch diesen Zusatz „umgeladen" wurde; endlich wird angegeben, welche Ladung die neu entstandene kolloidale Lösung trägt.

Kolloid I	gefällt durch II	wiedergelöst durch	umgeladen	Ladung des neuen Kolloids
Eisenoxydhydrosol +	Gelatine mit NH_3 —			
,,	As_2S_3 —	Alkali oder Ammoniak	I	—
,,	Sb_2S_3 —	Alkali oder Ammoniak	I	—
,,	Au —	Säure	II	+
Kieselsäure mit NH_3 —	Kation +	Säure	I	+
Kieselsäure mit HCl +	Anion —	Alkali	I	—
Methylorange, neutral —	Kation +	Säure	I	+
Bismarckbraun +	As_2S_3 —	Säure	II	+
,,	Methylorange, neutral —	Säure	II	+
Eosin —	Methylorange, sauer +	Alkali	II	—
Fuchsin +	As_2S_3 —	Ammoniak		

[1] Ann. Phys. (4) 7. 57. 1902.

Diese Angaben zeigen zur Genüge die durchgreifende Analogie im Verhalten der verschiedensten Kolloide; selbst die sonst völlig unerklärlichen Erscheinungen, daß bestimmte Kombinationen von Kolloiden sich nicht ausfällen, ergeben nur neue Stützen für die besprochene Theorie. Derartige Kombinationen, deren beigefügter Ladungssinn sogleich das Verhalten erklärt, sind z. B.:

Gelatine mit Eisenoxydhydrosol (+) bleibt mit NH_3 klar, das ganze Gemenge wird umgeladen (—).[1]

Gelatine mit Eisenoxydhydrosol und NH_3 (—) bleibt mit Goldhydrosol (—) klar.[2]

Auch die Schutzwirkungen, welche organische Kolloide bewirken, sucht BILLITZER auf Grund dieser Annahmen zu erklären. Nach den Vorstellungen von H. BECHHOLD (vgl. p. 57) kommt die Schutzwirkung durch Umhüllung der kleinen instabilen Teilchen mit einer Schicht stabilen Kolloids zustande. Die Beobachtung jedoch, daß Gelatine z. B. sowohl entgegengesetzt als auch gleichsinnig geladene Teilchen schützt, entspricht nach BILLITZER nicht völlig diesen Annahmen, denn sonst müßte die Gelatine auch gleichgeladene Teilchen umhüllen, von denen sie elektrostatisch abgestoßen werden muß. Es soll vielmehr nach BILLITZER die Vorstellung berechtigt sein, daß bei gleichem Ladungssinn das Schutzkolloid sich mit dem geschützten Kolloid in das fällende Ion teilen muß; da das erstere infolge seiner bedeutend höheren Fällungsgrenze eine viel größere Menge in Anspruch nimmt, ist es ebenso, als würde durch seine Gegenwart der Schwellenwert erheblich gesteigert, indem die Wirkung der fällenden Ionen so gleichsam gelähmt wird. Bei entgegengesetztem Ladungssinn von Kolloid und Schutzkolloid wird hingegen eine Vereinigung von größeren Komplexen stattfinden, deren Stabilität von ihrer Ladung und Größe abhängt.

Inwiefern die Theorie BILLITZERS für die Erklärung der Tatsachen der Eiweißfällungen benutzt worden ist, wurde an anderer Stelle (vgl. p. 79) gezeigt.

d) Theorie von Quincke.

Die nunmehr zu erörternde Theorie wurde den Suspensionstheorien untergeordnet, obgleich sie in vielen Punkten in gewissem Gegensatz zu den Ergebnissen der bisher dargelegten Vorstellungen steht. Während diese von der Annahme ausgehen, daß die kolloidalen Lösungen äußerst kleine Teilchen enthalten, die eine Heterogenität des Systems bedingen, ohne über die Natur dieser kleinen Massenteilchen näheres auszusagen, hat G. QUINCKE in einer ausgedehnten Reihe von Experimentaluntersuchungen die materielle Beschaffenheit und Bildung dieser kleinen Teilchen erforscht.

An anderer Stelle (p. 93) konnten schon die Vorstellungen erwähnt werden, die QUINCKE den Ausflockungserscheinungen mechanischer Suspensionen zugrunde legte. An der Oberfläche zusammengeflockter Trübungen konnte von ihm in vielen Fällen eine ölartige, klebrige Flüssigkeit beobachtet werden, während die Trübung selbst bei der Aggregation zu zelligen, halbflüssigen Gebilden zusammentrat, die in charakteristischer Weise aus Wänden gebaut waren und allmählich in den festen Zustand übergingen. Derartige Zellgebilde hat dieser Forscher nicht nur bei mechanischen Trübungen,[3] sondern bei zahlreichen amorphen Niederschlägen unlöslicher anorganischer Fällungen[4] und organischer Kolloide[5] beobachtet. Eine besondere Bedeutung legt QUINCKE der Oberflächenspannung an der Grenze der sich ausscheidenden ölartigen Flüssigkeit A und der wässrigen Flüssigkeit B bei,

---

[1] Vergl. hierzu die Angabe der obigen Tabelle: Eisenoxydhydrosol (+) mit Gelatine und NH_3 (—) fällt aus. — [2] Goldsol (—) wird durch Eisenoxydhydrosol (+) gefällt. — [3] Ann. Phys. (4) **7.** 57—96. 1902. — [4] Ann. Phys. (4) **7.** 631—682, 701—744; **9.** 1—43, 793—836. 1902. — [5] Ann. Phys. (4) **11.** 449—488. 1903.

ihrem Einfluß soll der Zusammentritt von A zu den Wänden und Schaumzellen zugeschrieben werden, denn geringe Mengen fremder Substanzen beeinflussen diese Oberflächenspannung wesentlich und ändern die Viskosität, Erstarrungsgeschwindigkeit und Anordnung der festwerdenden Substanz A beträchtlich.

Daß anorganische Kolloide sich ähnlich verhalten wie die bisher bezeichneten Gebilde, hat QUINCKE beim Eintrocknen von Solen auf Glasplatten oder Quecksilber beobachtet. Die Hydrosole der Kieselsäure, des Eisenoxyds, Arsensulfids und Schwefels zeigten hierbei unter dem Mikroskop charakteristische Lamellen, Schaumwände und Körner.

Der Zustand der kolloidalen Lösung würde demnach in völliger Analogie mit der graduellen Ausscheidung irgend eines unlöslichen Körpers aus einem flüssigen Medium sich dadurch charakterisieren, daß zwei Lösungen entstehen, eine viskose Lösung A, die viel feste in wenig flüssiger Substanz gelöst enthält und eine Lösung B, die wenig feste Substanz in viel Flüssigkeit gelöst enthält. An der Grenze von A und B besteht eine gewisse Oberflächenspannung. Die graduelle Abtrennung der beiden Lösungen bis zur völligen Erstarrung von A vollzieht sich dann nach den oben (p. 94) gegebenen Grundsätzen.

Von diesen Voraussetzungen ausgehend, können die Eigenschaften der Kolloide folgende Deutung finden:

Die Erschwerung der Diffusion beruht auf der beginnenden Bildung kleiner Schaumblasen, die nicht durch die Poren des Dialysators zu dringen vermögen. — Die Siede- und Gefrierpunktskonstanz des Lösungsmittels ließe sich daraus erklären, daß nur die Flüssigkeit B, nicht die Natur und Menge von A, für die Zustandsänderung maßgebend ist. — Die Koagulation beruht auf einem allmählichen Zusammenfließen der Schaumwände von A durch Verdunstung von Wasser, mechanische Erschütterungen oder periodische Ausbreitung einer fremden Flüssigkeit C an der Grenzfläche AB, wodurch Änderung der Oberflächenspannung eintritt. Daß C ein Elektrolyt sein müsse, stellt QUINCKE auf Grund von Versuchen in Abrede (vgl. p. 60 u. 103). Die Notwendigkeit der Überschreitung eines Schwellenwertes erklärt er dadurch, daß die infolge Änderung der Oberflächenspannung auftretenden Ausbreitungsbewegungen eine gewisse Energie besitzen müssen, um die schwebenden Teilchen von B zu vereinigen.

Die kolloidalen Gele bestehen hiernach aus Schaummassen flüssiger oder halbfester Lamellen von A mit mehr oder weniger B; sind die Wände flüssig, so kann Wasser oder Flüssigkeit diffundieren, das Gebilde ist quellbar. Bei der graduellen Erstarrung von A entsteht eine steife, feste Gallerte.

Die Peptisation könnte so erklärt werden, daß die fremde Flüssigkeit C unter Umständen eine Zerteilung der ausgeschiedenen Schaummassen bewirkt, indem die Wände platzen und wieder einzelne Kugeln und Blasen von A entstehen.

Die Ansichten QUINCKES nähern sich in mancher Hinsicht den Absorptionstheorien. Da ihnen zufolge jedoch der Einfluß der elektrischen Potentialdifferenz zwischen kolloidalen Teilchen und Flüssigkeit nicht berücksichtigt, sondern sogar vielfach bestritten wird,[1] können durch sie verschiedene Eigenschaften der kolloidalen Materie nicht befriedigend erklärt werden.

Es hat daher gelegentlich G. BREDIG[2] gegen die allgemeine Gültigkeit dieser Theorie Bedenken geäußert.

---

[1] Ann. Phys. (4) **7.** 57—96; **9.** 793—836, 969—1045. 1902; **12.** 1165—1168. 1903. — [2] Ann. Phys. (4) **11.** 218—222. 1903.

3. Die Adsorptionstheorie.

a) Theorie von van Bemmelen.

Nach den Vorstellungen J. M. VAN BEMMELENS entspricht die Abscheidung kolloidaler Gele dem Vorgange der Entmischung einer Lösung, also deren Trennung in zwei Schichten.

Eine homogene Mischung zweier Substanzen A und B kann durch verschiedene Umstände, besonders durch Temperaturänderung, in ein System zweier Phasen L_1 und L_2 übergehen, wobei L_1 eine Lösung von wenig B in viel A, L_2 eine solche von wenig A in viel B ist. Die Zusammensetzung der beiden Phasen hängt von Druck und Temperatur ab. Eine Temperaturerhöhung kann in gewissen Fällen Entmischung einer homogenen Lösung, in anderen Fällen Mischung von L_1 und L_2 bewirken.

Ist eine dritte Substanz C zugegen, so beeinflußt sie die Zusammensetzung von L_1 und L_2 sowie auch die Temperaturwirkung, ihre Anwesenheit kann an sich Entmischung, in anderen Fällen hingegen Mischung der Schichten bewirken.

Derartige Gleichgewichte wurden u. a. von B. ROOZEBOOM[1] und SCHREINEMAKERS[2] durch Anwendung der Phasenregel theoretisch klargelegt und experimentell realisiert.

Durch mikroskopische Untersuchung wurde nun einerseits festgestellt, daß die meisten kolloidalen Gele eine bestimmte Mikrostruktur besitzen, welche diese Gebilde als zusammenhängende, zellige Gewebe kennzeichnet (p. 89 und ff.). Andererseits konnte in ausführlicher Weise gezeigt werden, daß die Gelsubstanz nicht eine chemische Verbindung, sondern eine Absorptionsverbindung ist, also in variablen Verhältnissen aus dem sich ausscheidenden Körper und dem flüssigen Medium zusammengesetzt ist (p. 120 und ff.).

Bringt man diese Tatsachen mit den eben erörterten Grundsätzen des Entmischungsvorganges in Zusammenhang, so stellt sich die Abscheidung eines Gels einer festen Substanz A, die im flüssigen Medium B gelöst war, so dar, daß sich eine viskose, halbflüssige Lösung L_1 in Form zusammenhängender, wabiger oder zelliger Niederschlagsmembranen ausscheidet, in deren Gewebe die Lösung L_2 eingeschlossen ist. Nach dem oben Gesagten besteht L_1 aus einer Absorptionsverbindung von viel A mit wenig B, L_2 aus einer Lösung von wenig A in viel B.[3] Für die Zusammensetzung von L_1 und L_2 sind verschiedene Umstände, vor allem Temperatur, Druck und Anwesenheit fremder Substanzen maßgebend.

Ein kolloidales Sol wäre dann als Gebilde zu charakterisieren, in dem die Abtrennung von L_1 eben beginnt. Makroskopisch ist die eintretende Änderung nicht zu erkennen, nur die Opaleszenz deutet darauf hin, daß besondere Molekülkomplexe zur Abscheidung gelangen, welche zwar noch flüssig sind, dem System aber doch eine Art von Inhomogenität erteilen.

Die Koagulation stellt sich als weiter fortgeschrittene Trennung von L_1 und L_2 ab, wobei die halbflüssigen Teilchen von L_1 sich graduell zu gewebeartigen Gebilden zusammenschließen.

Unter Zugrundelegung dieser Vorstellungen würden sich die Eigenschaften der Kolloide in folgender Weise erklären.

Die Annahme, daß Sole nicht gewöhnliche Lösungen von A in B, sondern inhomogene Gebilde sind, welche Molekülkomplexe von L_1 in L_2 verteilt enthalten, erklärt es, daß kolloidale Lösungen den Gesetzen der in kristalloider

[1] Rec. d. Trav. Chim. Pays-Bas. **8.** 257—272. 1889. — [2] Z. phys. Ch. **22.** 93, 515; **23.** 649. 1897; zum Beispiel „Gleichgewichte im System: Wasser, Äther, Succinonitril; Wasser, Phenol, Kochsalz; Wasser, Benzoësäure, Succinonitril u. a. — [3] Daß die wässerige Lösung, die sich aus Gelatinegallerte auspressen läßt, tatsächlich immer Gelatine gelöst enthält, hat bereits HARDY (vgl. p. 63) erkannt.

Lösung befindlichen Moleküle nicht gehorchen können, daß sie also keinen oder nur einen minimalen osmotischen Druck ausüben, schwer diffundieren und beinahe kein elektrisches Leitvermögen besitzen.

Temperatursteigerung beeinflußt diese Gebilde in verschiedener Weise, indem sie in gewissen Fällen Wiedermischung (reversible Koagulation von Gelatine usw.), in den meisten Fällen jedoch Entmischung (Hitzekoagulation) bewirkt. Die Anwesenheit fremder Substanzen C wirkt nach dem oben erwähnten gleichfalls in verschiedenem Sinne, sie kann sowohl Entmischung (Koagulation durch Elektrolyte), wie Mischung (Peptisation) hervorrufen.

Die Eigenart des Gelgefüges erklärt zunächst die Permeabilität der Gele, indem andere Flüssigkeiten zwischen den Gewebeteilen von L_1 verkehren können, ja selbst L_2 zu ersetzen vermögen (Organogele). Die Austrocknung der Gele unter abnehmenden Dampfspannungen vollzieht sich, ihrem Charakter als Absorptionsverbindungen entsprechend, mit kontinuierlich abnehmender Geschwindigkeit (s. p. 120). Insofern die Gewebeteile von L_1 nicht durch tiefgehende Einflüsse (Glühen, Einwirkung fremder Substanzen usw.) völlig verändert wurden, sind sie fähig, nach dem Eintrocknen wieder die Flüssigkeit B oder auch eine andere Flüssigkeit in derselben Weise aufzunehmen, wie ursprünglich, also neuerdings das halbflüssige Gel zu bilden (Quellungsvorgang).

Ein dritter löslicher Stoff C, der bei der Trennung einer Lösung zweier Substanzen A und B in zwei flüssige Schichten L_1 und L_2 vorhanden ist, verteilt sich zwischen den beiden Schichten, wobei der Teilungskoeffizient von den verschiedensten Faktoren — Löslichkeit von C in A und B, Einfluß der Anwesenheit von B in L_1 und von A in L_2 auf die Löslichkeit von C in A und B, Menge von C — abhängig, also nicht konstant ist.

Die Gesetzmäßigkeiten dieses Vorganges sind für die Beurteilung der Adsorptionswirkung von Gelen von besonderer Wichtigkeit und VAN BEMMELEN vermochte zuerst die Adsorptionsvorgänge bei kolloidalen Gebilden dem Verständnisse zu erschließen, gleichzeitig den Zusammenhang dieser Erscheinungen mit den reinen Oberflächenwirkungen poröser und pulveriger Körper zu erkennen, was an früherer Stelle ausführlich gezeigt wurde (p. 129 und ff.).

Unter Umständen wird C nicht unverändert aufgenommen, sondern es wird gewissermaßen hydrolysiert, vorausgesetzt, daß B Wasser, L_1 also ein Hydrogel ist. Gemäß der chemischen Natur von A geht sodann der eine hydrolytisch abgespaltene Bestandteil von $\underbrace{C + HOH}$ in L_1, der andere bleibt in L_2 gelöst. Dieses Prinzip erklärt die Zersetzungen von Salzen bei der Adsorption, beziehungsweise die auswählende Adsorption eines Ions des koagulierenden Elektrolyten.

Die letzten Reste der adsorbierten Substanz C, bzw. eines durch Hydrolyse aus ihr entstandenen Anteils, werden von Gelen mit größter Intensität festgehalten, wie auch ein Hydrogel von L_1 die letzten Anteile von Wasser (B) bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht abgibt. Diese geringen zurückbleibenden Mengen vermögen wohl die Eigenschaften von L_1 wesentlich zu beeinflussen, doch bilden sie mit L_1 einen flüssigen Komplex in unbestimmten Verhältnissen, also eine Adsorptionsverbindung (vgl. p. 135). Weder in den Gelen, die L_1 in gewebeartig abgetrenntem Zustande, noch in den Solen, die L_1 in scheinbar homogener Verteilung enthalten, kann also ein geringer Gehalt an absorbierter Substanz als chemisch gebunden angesehen werden. Dieser Umstand ist in Hinsicht auf die später zu erörternden Theorien der chemischen Komplexe bemerkenswert.

Der Vorgang der Abtrennung von L_1 ist ein gradueller; ganz allmählich schließen sich die kleinen Teile zu größeren Komplexen zusammen, um schließlich das zusammenhängende Gewebe des Gels zu bilden. Hiermit hängt vielleicht

einerseits die Tatsache zusammen, daß kolloidale Sole in vielen Fällen nur beschränkte Haltbarkeit besitzen, also ohne äußere Wirkung mit der Zeit koagulieren, andererseits jedoch auch die Zeitwirkung auf das ausfallende Gel, die sich durch Abhängigkeit des Adsorptionsvermögens und der Struktur vom Alter und Zustand des Gels äußert.

Es ist ein wesentliches Verdienst der ausgedehnten Experimentaluntersuchungen VAN BEMMELENS, den Zusammenhang der Adsorptionserscheinungen durch kolloidale Gele zuerst erkannt und auf die Bildungsverhältnisse der Gele zurückgeführt zu haben. Zur weiteren Klarlegung dieser Tatsachen konnten dann mit Erfolg die Ergebnisse der mikroskopischen Untersuchung des feineren Gelgefüges mit Vorteil herangezogen werden.

b) Theorie von Freundlich.

Neuerdings hat H. FREUNDLICH[1] versucht, durch gewisse hypothetische Vorstellungen die Ergebnisse der Forschungen über Adsorption mit jenen über den Mechanismus der Koagulation kolloidaler Lösungen in Einklang zu bringen.

Er geht von der Tatsache aus, daß Körper wie fein verteiltes Kohlenpulver und ähnlich auch kolloidal gelöstes Arsentrisulfid Lösungen basischer Farbstoffe, mit denen sie in Berührung stehen, zu spalten vermögen, indem sie die Farbbase adsorbieren, die Säure jedoch in der Lösung zurücklassen. Für die Verteilung der adsorbierten Farbbase zwischen den beiden Phasen gilt nach Versuchen, die FREUNDLICH in Gemeinschaft mit G. LOSEV (vgl. p. 139) angestellt hat, die früher angegebene, für Adsorptionsvorgänge als charakteristisch erkannte Beziehung:

$$\frac{x}{m} = \alpha \cdot c^{\frac{1}{p}} \quad .$$

Hiernach ist anzunehmen, daß die beiden Ionen eines Salzes durch einen Körper unabhängig voneinander adsorbiert werden, wie überhaupt zwei oder mehrere verschiedene Stoffe, die sich in einer Lösung finden, ebenfalls gegenseitig ihre Adsorption nicht zu beeinflussen scheinen.[2] Da nun früher (p. 140) gezeigt wurde, daß die Reihenfolge, in welcher verschiedene Stoffe aus ihren Lösungen adsorbiert werden, von der Natur der adsorbierenden Substanz weitgehend unabhängig ist, kann angenommen werden, daß z. B. ein bestimmter Stoff (oder ein Ion) durch verschiedene Substrate, also z. B. Cellulose, anorganische Hydrogele usw., etwa gleich intensiv adsorbiert wird.

Es ist nun eine vielfach bestätigte Tatsache, daß die Koagulation einer kolloidalen Lösung mit der Adsorption des fällenden Elektrolyten, bzw. eines seiner Ionen einhergeht (vgl. p. 51, 133, 154). Da es sich nun bei der Koagulation, wie aus den früher erörterten Theorien hervorgeht, um eine Neutralisation der elektrischen Ladung der Kolloidteilchen handelt, wird es für den Mechanismus des Ausflockungsvorganges wesentlich sein, kennen zu lernen, welches Ion zugesetzter Salze durch das ausflockende Kolloid stärker adsorbiert wird und wie seine Teilchen ursprünglich geladen waren.

Liegt z. B. ein negativ geladenes Sol vor und adsorbiert dieses die Kationen aus bestimmten Salzlösungen stärker als die Anionen, so wird sich

---

[1] Z. f. Chem. und Ind. d. Koll. 1. 321—331. 1907. — [2] Beiläufig bemerkt, würde diese Annahme auch eine Erklärung für die vielfach beobachteten Zersetzungen von Salzen bei der Adsorption durch Kohle, Hydrogele (vgl. p. 111, 130) und dgl. bieten; daß die Farbstoffe aus ihren Lösungen im Verlaufe des Färbevorganges nicht unzersetzt aufgenommen werden, sondern daß z. B. aus Lösungen von basischen Farbstoffen die Farbbase an die Faser geht, während die Säure freibleibt, war eine wesentliche Stütze der „chemischen Färbetheorie“.

bereits bei sehr geringen Konzentrationen der betreffenden Lösung genügend Kation an der Oberfläche des Teilchens angehäuft haben, um dessen Ladung zu neutralisieren, also Koagulation zu bewirken. Je stärker mithin ein Kation adsorbiert wird, desto geringer ist die zur Fällung eines negativ geladenen Sols nötige Konzentration des betreffenden Elektrolyten.

Diese theoretische Annahme ließ sich experimentell nachprüfen, indem das Maß der Adsorption $\left(\text{also die adsorbierten Mengen } \frac{x}{m}\right)$ einer Reihe von Salzen organischer Basen mit einwertigem Kation durch Blutkohle bestimmt und hierauf der Fällungswert derselben Salze gegenüber dem Hydrosol von As_2S_3 ermittelt wurde. Deutlich zeigte es sich hierbei, daß zwischen der Adsorbierbarkeit und der fällenden Wirkung ein Parallelismus besteht, wie ihn die oben dargelegte Hypothese voraussieht.

Anders werden die Verhältnisse liegen, wenn ein negativ geladenes Sol das Anion eines gelösten Salzes stärker adsorbiert als das Kation. Es kann dann eine Neutralisation der negativen Ladung nur durch relativ bedeutende Elektrolytzusätze erfolgen, wenn außer den vornehmlich adsorbierten Anionen genügend viel Kationen an die Oberfläche des suspendierten Teilchens gelangt sind, um seine Ladung aufzuheben. Je intensiver das Anion adsorbiert wird, um so mehr wird es gewissermaßen den Platz auf der Oberfläche wegnehmen und um so höher wird der Schwellenwert für den betreffenden Elektrolyten sein müssen.

Tatsächlich äußern auch organische Säuren und ihre Alkalisalze, deren Anion erwiesenermaßen stark adsorbiert wird, gegenüber kolloidalem Arsentrisulfid nur sehr geringe fällende Wirkung.

Werden beide Ionen etwa gleich stark adsorbiert, so entstehen bei der Ausflockung Verhältnisse, welche sich unter gewissen Bedingungen auf die beiden ersten Fälle zurückführen lassen.

Da hiermit der Zusammenhang zwischen Adsorptionsfähigkeit von Ionen und ihrer koagulierenden Wirkung erkannt war, versuchte FREUNDLICH weiterhin, die für Adsorptionsvorgänge allgemein gültigen quantitativen Gesetze auf ihre Geltung hinsichtlich der Fällungsvorgänge von kolloidalen Lösungen zu prüfen. Um die mehrfach erwähnte allgemeine Adsorptionsgleichung auf diese anwenden zu können, muß angenommen werden, daß der Wert $\frac{x}{m}$ die von der Gewichtseinheit des koagulierten Kolloids mitgerissene Menge des Ions ist, welches die Ladung neutralisiert hatte. $\frac{x}{m}$ ist also gewissermaßen die für jedes Sol charakteristische Menge Kation (bzw. Anion), die zum Neutralisieren der negativen (bzw. positiven) Ladung eines Grammes des kolloidal gelösten Stoffes nötig ist. Sollen nun Beziehungen zwischen dem Fällungswert γ eines Salzes (also der eben zur Hervorrufung der Koagulation einer gegebenen Menge Kolloids in einer bestimmten Zeit erforderlichen Salzkonzentration) und den Größen der Adsorptionsgleichung gefunden werden, so kann zunächst angenommen werden, daß die Werte für c (also die Konzentration der Lösung nach der Adsorption) annähernd mit $\left[\gamma - \frac{x}{m}\right]$, der Konzentration des fällenden Elektrolyts γ vermindert um die während der Koagulation adsorbierte Menge $\frac{x}{m}$, parallel gehen.

Wird nun weiter die Voraussetzung gemacht, daß alle anorganischen Kationen in äquimolekularen Konzentrationen gleich stark adsorbiert werden, so müßte sich die Beziehung zwischen c und $\frac{x}{m}$ für alle (ein-, zwei- und drei-

wertige) Kationen durch dieselbe Adsorptionsgleichung, daher graphisch durch dieselbe Adsorptionsisotherme (s. p. 117) ausdrücken lassen.

Nun haben verschiedene Beobachtungen ergeben, daß bei der Koagulation negativ geladener Sole praktisch äquivalente Mengen Kation adsorbiert werden[1] (LINDER und PICTON, WHITNEY und OBER, vgl. p. 51 und 78). Es müssen sich daher die durch ein koagulierendes Sol adsorbierten Mengen, d. h. die $\frac{x}{m}$-Werte für ein-, zwei- und dreiwertige Kationen wie $1 : \frac{1}{2} : \frac{1}{3}$ verhalten. Nun soll nach der oben gemachten Annahme dieselbe Kurve die Beziehungen zwischen $\frac{x}{m}$ und c ausdrücken. Ihre Gestalt (s. z. B. *OE* in Figur 17, p. 117) bedingt jedoch, daß z. B. Werten für $\frac{x}{m} = 4$, 2 und 1,3, welche als Ordinaten aufgetragen werden, Werte für c entsprechen, die überaus weit auseinander liegen. Mit anderen Worten: die c-Werte, und mit ihnen die Werte für $\left[y - \frac{x}{m}\right]$ und daher (siehe p. 161) auch die y-Werte, also die Fällungswerte verschiedener Kationen sinken rasch mit steigender Wertigkeit.

Diese Schlußfolgerung sagt jedoch dasselbe, was die früher (p. 48) dargelegte „Fällungsregel" vielfach experimentell nachgewiesen hatte. Es ergibt sich hiermit also auf Grund der quantitativen Adsorptionsgesetze eine interessante Möglichkeit zur Erklärung dieser Gesetzmäßigkeit, für welche seither die verschiedensten Annahmen herangezogen worden waren (vgl. WHETHAM, p. 50, BILTZ, p. 77).

Von einem Ausbau dieser Theorie, welche vorläufig nur in ihren Umrissen veröffentlicht wurde, dürfte eine wesentliche Förderung der allgemeinen theoretischen Ansichten der Kolloidforschung zu erwarten sein.

4. Die Verteilungstheorie.

Das Koagulieren einer Eiweißlösung durch Salzzusatz läßt sich in gewisser Hinsicht mit dem Aussalzen eines Stoffes aus seiner Lösung, also einer Bildung zweier Phasen, in welchen je drei Stoffe vertreten sind, vergleichen.[2]

K. SPIRO[3] hat auf Grund dieser Vorstellung eine Theorie der Kolloidfällung gegeben, deren Grundzüge im folgenden erörtert werden sollen.

Bei der Ausfällung eines Eiweißkörpers, sei es durch Zusatz von Neutralsalzen oder durch organische Fällungsmittel (Alkohol, Phenole), entsteht ein Fällungsprodukt, das in der Flüssigkeit teilweise löslich ist. Die Koagulation durch Neutralsalze charakterisiert sich dadurch, daß sie im Zusammenhang mit der fällenden Wirkung der Salzionen, mit der spezifischen Eigenart des Eiweißkörpers und den Konzentrationsverhältnissen steht. Die beiden Schichten, welche bei der Fällung entstehen, enthalten alle drei in Betracht kommenden Stoffe: Wasser, Salz und Eiweiß. Das Verhältnis Wasser zu Salz ist in der gefällten Schicht bei verschiedenen Temperaturen gleich, jenes von Eiweiß zu Salz jedoch nicht. Der letzterwähnte Umstand beweist nach SPIRO, daß der durch Metallsalze koagulierte Niederschlag keine chemische Verbindung von Eiweiß und Salz ist.

---

[1] Diese Tatsache an sich stimmt übrigens mit den Forderungen der Hypothese FREUNDLICHs überein; denn die adsorbierten Kationen sind bestimmt, eine bestimmte Ladung zu neutralisieren, ihre Menge muß daher notwendig äquivalent sein. — [2] Über die Theorie dieser Vorgänge vgl. dieses Handbuch, ROTHMUND, Über Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung. Leipzig. 1907. — [3] Beitr. z. chem. Physiol. u. Path. 4. 300—322. 1903.

In der ausgefällten Schicht ist gegenüber der ursprünglichen Lösung der Gehalt an Lösungsmittel vermindert; fällt man Gelatinelösungen mit Salzlösungen in steigenden Konzentrationen, so zeigt sich die ausfallende Gelatineschicht als graduell wasserärmer. Die Aussalzung kann demnach als Entziehung des Lösungsmittels angesehen werden, doch sind hierbei noch andere Umstände maßgebend.

Für die Verteilung soll außer der Löslichkeit der einzelnen Bestandteile die von SPIRO so bezeichnete „Lösungsintensität" bestimmend sein, welche für Salz und Wasser größer sein soll als die für Wasser und Eiweiß. Diese Lösungsintensität sei nun für verschiedene Ionen verschieden, dadurch wären die bei Eiweißfällungen auftretenden Eigentümlichkeiten zu erklären, daß gewisse Elektrolyte statt erwarteter Steigerung der Fällung im Gegenteil Fällungsverminderung hervorrufen und daß sich gewisse Abstufungen der Ionenwirkung erkennen lassen. Ordnet man die Ionen nach ihrer eiweißfällenden Wirkung, so erhält man eine Reihe, die bei anderen Eigenschaften der betreffenden Salzlösungen, wie innere Reibung, Kompressibilität, Oberflächenspannung usw. in ähnlicher Ordnung wiederkehrt.

Die Verteilungstheorie, welche übrigens schon älteren Anschauungen F. HOFMEISTERS[1] zugrunde liegt, vermag in gewissen Fällen, insbesondere bei der Koagulation der Eiweißkörper, zur Erklärung der Vorgänge gewisse Aufschlüsse zu geben. Doch ist es unmöglich, diese die verschiedenen Arten von Eiweißfällungen betreffenden Theorien mit den Fällungserscheinungen bei anderen Kolloiden in Einklang zu bringen, wenn nicht die elektrischen Ladungsverhältnisse berücksichtigt werden.

Andererseits führt in gewissen Fällen die Anwendung der elektrischen Theorie zu Schwierigkeiten, die auf Grund der Verteilungstheorie verhältnismäßig leicht aufzuklären sind, so daß W. PAULI[2] von einer wesentlichen Ergänzung der elektrischen Theorie durch die eben erörterte Entmischungstheorie ein durchgreifendes Verständnis der Koagulationsvorgänge erwartet.

Die große Verschiedenheit im Fällungsvermögen von Kalium- und Ammoniumsalzen bei übereinstimmender Ladung und Wanderungsgeschwindigkeit, während das einwertige Ammonium und das zweiwertige Magnesium in der Wirkung einander so nahestehen, läßt sich z. B. nach BILLITZERS Theorie nicht erklären; ebenso ist die Rückbildung von Eiweißfällungen bei Verdünnung mit Wasser mit der Annahme elektrischer Ursachen schwer zu vereinbaren, denn dem ungeladenen Komplex Kolloid-Ionen im Gel kann durch die Verdünnung allein keineswegs eine zur Solbildung führende „Umladung" (s. p. 155) erteilt werden. Die Verteilungstheorie erklärt hingegen diese Tatsachen auf einfache Weise.

Die Erwägung der angeführten Umstände legt die Vermutung nahe, daß es sich bei beiden Theorien um einheitliche Grundlagen handelt, wodurch sich der Koagulationsvorgang nach beiden Prinzipien betrachten läßt. Es scheint dies daraus hervorzugehen, daß die Eiweißfällungen durch Neutralsalze der Alkalimetalle, für welche die Verteilungstheorie als zweifellos gültig angesehen werden muß, zahlreiche Analogien mit den irreversiblen Schwermetallfällungen aufweisen, die ihrerseits auf Grund der elektrischen Theorie, beziehungsweise der Annahme fällender Wirkungen des durch hydrolytische Abspaltung vorhandenen kolloidal gelösten Metallhydroxyds völlig einwandfreie Aufklärung gefunden haben (vgl. p. 79).

Es zeigt sich jedoch auch, daß andere Theorien in gewissem inneren Zusammenhang mit der Verteilungstheorie stehen, denn auch QUINCKE schreibt ja die Koagulation einer Entmischung zu, in deren Verlauf eine viskose Lösung A entsteht, die ebenso wie der flüssig bleibende Anteil B sowohl den kolloidal gelösten Stoff als auch die betreffende Flüssigkeit enthält, während ein fremder Körper C sich an der Grenzfläche AB ausbreitet (p. 157). Noch deutlicher ist

[1] Vgl. p. 104. — [2] Beitr. z. chem. Phys. u. Path. 6. 233—259. 1905.

die innere Übereinstimmung mit den Prinzipien van Bemmelens ersichtlich, denn dieser Forscher verglich die Gelabscheidung direkt mit Gleichgewichten zweier flüssiger Phasen, zwischen denen sich ein in beiden löslicher dritter Stoff verteilt (p. 158). Klärt die Entmischungstheorie Spiros gewissermaßen jene Eiweißabscheidung auf, die in der Verdrängung aus der Lösung durch Entziehung des Lösungsmittels ihre Ursache haben, so zeigt van Bemmelens Theorie, wie sich unlösliche Niederschläge als Adsorptionsverbindungen von inkonstanter Zusammensetzung ausscheiden. Der Natur der Sache nach gilt Spiros Theorie vor allem für jene Fälle, in denen durch Wiederzuführung des Lösungsmittels der ursprüngliche Zustand neuerlich hergestellt wird, also für die reversiblen Vorgänge, während die Adsorptionstheorie allen anderen Eiweißfällungen zugrunde gelegt werden kann, ob sie nun unter Ausgleichung der elektrischen Gegensätze zweier Kolloide (z. B. negativ geladenes Protein und positiv geladenes hydrolytisch abgespaltenes Schwermetallhydroxyd) vor sich gehen und dadurch in engster Beziehung mit den Fällungen mechanischer Suspensionen und anorganischer Kolloide stehen, oder ob sie anderen Umständen ihre Ursache verdanken.

5. Die Theorie der chemischen Komplexe.

Während die Suspensionstheorien die Eigentümlichkeiten des Solzustandes lediglich in Umständen physikalischer Natur, also insbesondere in der elektrischen Ladung des fein verteilten Materials gegen das flüssige Medium und in deren weitgehenden Konsequenzen suchen, werden in jüngster Zeit vielfach theoretische Anschauungen vertreten, welchen die Ansicht zugrunde liegt, daß in erster Linie die chemische Natur des Kolloids für seinen Zustand von maßgebender Bedeutung ist.

Die wichtigsten hierher gehörenden Theorien sollen nun erörtert werden, wobei bemerkt sein mag, daß die verschiedenen Vertreter dieser Ansichten ziemlich gleichzeitig auftraten, so daß die Darstellung nicht chronologisch ist, sondern von jedem einzelnen der hierüber entwickelten Grundgedanken bis zu dessen gegenwärtiger Ausgestaltung vorgeht.

a) Theorie von Wyrouboff und seinen Mitarbeitern.

Im Verlaufe ihrer ausgedehnten Untersuchungen über die Chemie der seltenen Erden gelangten G. Wyrouboff und A. Verneuil[1] dazu, die bis dahin als „basische Salze" beschriebenen Komplexe näher zu untersuchen, welche sich durch hydrolytische Spaltung bestimmter Metallsalzlösungen und ähnliche Vorgänge ergeben.

Es wurde schon an früherer Stelle (vgl. p. 4) erwähnt, daß im Verlaufe der Hydrolyse von Metallsalzlösungen kolloidale Lösungen der betreffenden Hydroxyde entstehen; daß ferner in gewissen Fällen die kolloidbildende Wirkung der Hydrolyse unterstützt wird, indem in derartigen Salzlösungen die betreffenden oder auch andere Metalloxydhydrate aufgelöst und die hierdurch entstandenen kolloidalen Lösungen etwa durch Dialyse gereinigt werden.

Bereits Béchamp[2] hatte ein derartiges Verfahren zur Herstellung einer Lösung von „basischem Eisenchlorid" beschrieben und zeigte, daß sich gefälltes Eisenoxydhydrat in großen Mengen in einer Eisenchloridlösung auflöse, wobei eine Flüssigkeit entsteht, die andere Reaktionen als die ursprüngliche Metallsalzlösung zeigt, z. B. mit Silbernitratlösung keine Fällung, hingegen mit Salzsäure und verschiedenen Neutralsalzlösungen Niederschläge gibt.

[1] Bull. Soc. chim. **21.** 137. 1899; „Recherches sur la chimie des terres rares", Extrait des Ann. de Chim. et de Phys. (8) **6.**, décembre 1905; **9.**, novembre 1906. — [2] Ann. Chim. Phys. (3) **57.** 291. 1859.

Bestimmte zahlenmäßige Beziehungen zwischen der Menge lösenden Ferrichlorids und jener an gelöstem Eisenoxyd ließen sich nicht feststellen, hingegen zeigte es sich, daß die Menge des aufgenommenen Hydroxyds von äußeren Bedingungen wie Konzentration der Chloridlösung, Temperatur, Beschaffenheit des Niederschlags u. dgl. abhing.

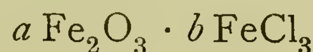
Die älteren Forschungen begnügten sich damit, die auf derartigem Wege erhaltenen Flüssigkeiten oder ihren durch Eindampfen erhaltenen amorphen Trockenrückstand zu analysieren und aus dem gefundenen Verhältnis zwischen Chlorgehalt und Eisenoxyd mehr oder weniger komplizierte Formeln derartiger „basischer Salze“ zu berechnen.[1]

Eine andere Auffassung über diesen Gegenstand machte sich geltend, seitdem die Erkenntnis der kolloidalen Lösungen sowie der Vorgänge bei der hydrolytischen Spaltung von Eisenchloridlösungen weiter vorgeschritten war. Es zeigte sich, daß die beschriebenen Lösungen „basischer Salze“ in vieler Hinsicht ähnliche Eigenschaften aufwiesen, wie „lösliche Eisenhydroxyde“, die auf völlig verschiedenem Wege, so z. B. von Péan de St. Gilles (vgl. p. 4) durch Kochen einer Lösung von essigsaurem Eisenoxyd oder von Grimaux (vgl. p. 2) durch Zersetzung von Ferriäthylat mit Wasser erhalten wurden. Insbesondere bezeichnete Graham in seiner für das Gebiet grundlegenden Arbeit eine Lösung, welche er durch Auflösen von frisch gefälltem Eisenhydroxyd in einer Eisenchloridlösung und Dialyse der so gewonnenen tiefbraunen Flüssigkeit erhielt als kolloidale Lösung des Eisenhydroxyds.

Diese Ansicht blieb von da ab die allgemein herrschende; hier, wie auch in allen analogen Fällen, die im Laufe der späteren Forschungen wesentlich vermehrt wurden (vgl. hierüber p. 4—6, ferner 8, 10) wurde angenommen, daß sich im Verlaufe der Hydrolyse das betreffende Metalloxydhydrat in kolloidal gelöstem Zustande bildet, welches wohl noch gewisse Kristalloidmengen enthält, die ihm jedoch etwa durch Dialyse weitgehend entzogen werden können.

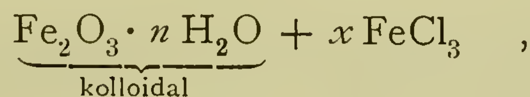
Die vollständige Befreiung der Lösung von enthaltenen Kristalloiden konnte allerdings in keinem Falle erzielt werden, doch wurde hierauf kein Gewicht gelegt, da z. B., wie bereits erwähnt wurde, niemals konstante Verhältnisse zwischen dem enthaltenen Eisenoxyd und dem Chlor, ähnlich auch in den anderen analogen Fällen zwischen Metalloxyd und gewissermaßen „verunreinigendem“ Ion aufgefunden wurden.

Hatten sich also die älteren Forscher bemüht, die Zusammensetzung derartiger gelöster Stoffe auf Formeln vom Schema



$$a\,Fe_2O_3 \cdot b\,FeCl_3$$

(worin a und b ganze Zahlen waren), zurückzuführen, so kennzeichneten die späteren Ergebnisse der Kolloidforschung diese Gebilde etwa als



$$\underbrace{Fe_2O_3 \cdot n\,H_2O}_{\text{kolloidal}} + x\,FeCl_3\quad,$$

worin x durch Anordnung der Darstellung, Dialyse u. dgl. auf einen geringen, beliebigen Bruchteil der Menge des Oxyds gebracht werden konnte, keinesfalls jedoch für die Konstitution oder die Eigenschaften der Lösung selbst von erheblicher Bedeutung wäre.

Eben die Tatsache, daß diese geringe Menge x in keinem Falle völlig verschwand, führte jedoch die eingangs genannten französischen Forscher zu der Annahme, daß dieselbe nicht ein zufälliger, sondern ein notwendiger Bestandteil der beschriebenen Gebilde sei, daß sie ferner nicht dem kolloidal ge-

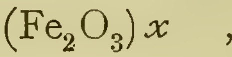
[1] Vgl. Dammer, Handbuch der anorg. Chemie. III. 106, 314, 540.

lösten Oxyd gewissermaßen beigemengt, sondern mit ihm geradezu chemisch verbunden wäre.

Tatsächlich wurde nun gefunden, daß die in Rede stehenden Eisenlösungen sehr verschiedene Chlorgehalte aufweisen können, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

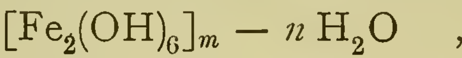
Zusammensetzung	Autor	Bemerkung
$5\,Fe_2O_3 \cdot 2\,FeCl_3$	Béchamp	kalt gelöst
$20\,Fe_2O_3 \cdot 2\,FeCl_3$	Béchamp	kalt gelöst
$35\,Fe_2O_3 \cdot 2\,FeCl_3$	Ordway	
$116\,Fe_2O_3 \cdot 2\,FeCl_3$	Magnier de la Source	dialysiert
$100\,Fe_2O_3 \cdot 1{,}45\,Cl$	Graham	dialysiert
$100\,Fe_2O_3 \cdot 1{,}37\,Cl$	Wyrouboff u. Verneuil	lange dialysiert
$100\,Fe_2O_3 \cdot 1{,}09\,Cl$	Nicolardot	mehrere Monate dialysiert

Um für diese so verschiedenen Verhältnisse die Annahme einer chemischen Bindung des Chlors zulässig erscheinen zu lassen, wandten Wyrouboff und Verneuil ihre für die Chemie der seltenen Erden vorher aufgestellte Hypothese der „kondensierten Metalloxyde" auf das Eisenoxydhydrat an. Dieser entsprechend ist es nicht das Oxyd



$$(Fe_2O_3)x \quad ,$$

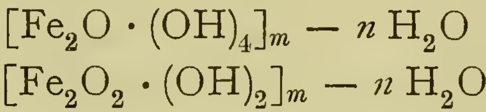
welches Verbindungen mit anderen Stoffen zu bilden vermag, sondern der Komplex



$$[Fe_2(OH)_6]_m - n\,H_2O \quad ,$$

der in die Moleküle eintritt, indem er mit einwertigen Säuren, z. B. mit Salzsäure, unter Wasseraustritt komplexe Salze bildet.[1]

Außer diesem normalen Eisenoxyd, sollen sich auch von den beiden „anhydrischen Oxyden"



$$[Fe_2O \cdot (OH)_4]_m - n\,H_2O$$
$$[Fe_2O_2 \cdot (OH)_2]_m - n\,H_2O$$

durch Kondensation unter Wasseraustritt neue Reihen von „kondensierten Oxyden" ergeben, die wieder mit verschiedenen Säuren Salze zu bilden vermögen. Durch Abänderung der Zahlenwerte für m und n in den angegebenen allgemeinen Formeln kann naturgemäß eine unübersehbare Zahl verschiedener „kondensierter Eisenoxyde" aufgestellt werden, deren jedes eine Reihe von Salzen geben würde. Man hätte es hier mit einer Mannigfaltigkeit zu tun, die geradezu der Verbindungsfähigkeit des Kohlenstoffes gleichkäme.

Derartige „Kondensationen" wollen Wyrouboff und Verneuil nicht allein bei den Oxyden der seltenen Erden und des Eisens, sondern auch bei anderen Metalloxyden (Chromoxyd, Bleioxyd) gelten lassen; alle diese Oxyde würden nach ihrer Ansicht durch Wasserverlust infolge innerer Kondensation „ätherartige Verbindungen bilden, die ihren salzartigen Charakter erst bei Berührung mit Wasser unter Aufnahme der nötigen Hydroxyle wieder gewinnen."

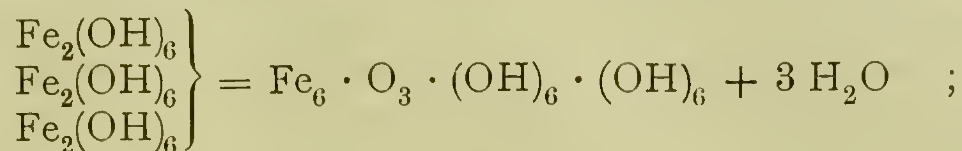
P. Nicolardot[2] hat diesen Gedankengang speziell hinsichtlich des Eisenoxydhydrats weiter ausgeführt und gelangte im Verlaufe ausgedehnter Experimentaluntersuchungen zu der Annahme, daß sechs in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften verschiedene Modifikationen des Eisenoxyds be-

[1] Vgl. hierzu die früher (p. 146) erwähnte Kondensationstheorie von E. Grimaux. —
[2] „Recherches sur le sesquioxyde de fer." Thèse. Paris. 1905.

stehen, die sich mit einwertigen Säuren unter Wasseraustritt zu löslichen Stoffen verbinden.

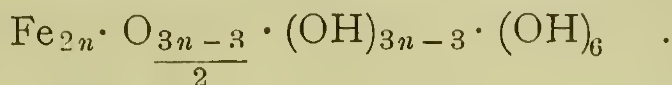
Für die Bildung und Konstitution der von BÉCHAMP, GRAHAM, GRIMAUX u. a. beschriebenen löslichen Eisenoxyde wäre z. B. folgendes Schema maßgebend:

3 Moleküle Eisenoxydhydrat kondensieren sich unter Wasseraustritt:



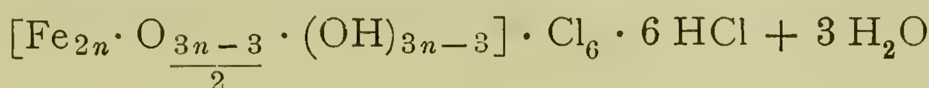
$$\left.\begin{array}{l} Fe_2(OH)_6 \\ Fe_2(OH)_6 \\ Fe_2(OH)_6 \end{array}\right\} = Fe_6 \cdot O_3 \cdot (OH)_6 \cdot (OH)_6 + 3\,H_2O \quad ;$$

dementsprechend n Moleküle zu:



$$Fe_{2n} \cdot O_{\frac{3n-3}{2}} \cdot (OH)_{3n-3} \cdot (OH)_6 \quad .$$

Dieses „kondensierte Oxyd“ vermag sich mit Salzsäure (12 HCl) zu:



$$[Fe_{2n} \cdot O_{\frac{3n-3}{2}} \cdot (OH)_{3n-3}] \cdot Cl_6 \cdot 6\,HCl + 3\,H_2O$$

zu vereinigen.

Es ergab sich nun, daß falls hierin $n = 12$ gesetzt wurde, die Formel:



$$Fe_{24}O_{16,5}(OH)_{33}Cl_6 \cdot 6\,HCl = 12\,[Fe_2O_3 \cdot HCl \cdot (H_2O)_{1,17}]$$

den analytisch für die Zusammensetzung des undialysierten „löslichen Eisenoxyds“ (durch Sättigen von Eisenchloridlösung mit Eisenhydroxyd in der Kälte und Trocknen über Schwefelsäure erhalten) ermittelten Werten sehr nahe entsprach.

Ferner zeigte es sich, daß die für $n = 300$ sich ergebende Formel:



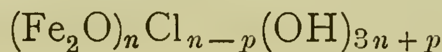
$$Fe_{600}O_{448,5}(OH)_{897}Cl_6 \cdot 6\,HCl = 12\,[(Fe_2O_3)_{25} \cdot HCl \cdot (H_2O)_{34,5}]$$

mit der Zusammensetzung des durch weitgehendste Dialyse aus der oben bezeichneten Lösung erhaltenen Rückstandes annähernd übereinstimmt.

Hieraus schließt NICOLARDOT, daß die zwischen diesen beiden Grenzwerten liegenden, im Verlaufe der Dialyse graduell chlorärmer werdenden Körper teils anders kondensierten Oxyden (also anderen n-Werten in obiger Formel), teils Gemengen derartiger Verbindungen entsprechen.

Die beiden oben bezeichneten Komplexe besitzen sehr hohe Molekulargewichte (2640 und 60 000), hieraus soll sich das Verhalten der „Eisenoxydlösungen“ bei ebullioskopischen Versuchen erklären.

Aus Ferrosalzen sollen sich ferner durch andere „innere Kondensationen“ die Eisenoxyde „γ“ ergeben, die sich von dem allgemeinen Schema



$$(Fe_2O)_nCl_{n-p}(OH)_{3n+p}$$

ableiten sollen, worin $p = n - 1$ ist.

Von noch anderen Komplexen, die durch verschiedene, hier nicht näher zu erörternde „Kondensationen“ entstehen sollen, leitet NICOLARDOT Oxyde „δ“, ferner die nach PÉAN DE SAINT-GILLES (vgl. p. 4) erhaltenen Oxyde „λ“ und endlich eine Gruppe von Oxyden μ ab. Jedes dieser Oxyde vermag mit Salzsäure Chlorverbindungen zu geben, die an sich infolge weiterer, durch Dialyse oder Kochen sich vollziehender Kondensation eine ungemein große Reihe verschiedener Zwischenstufen durchlaufen sollen.

Zu ähnlichen Annahmen gelangten WYROUBOFF und VERNEUIL (l. c.) hinsichtlich des Metathoriumoxyds und des Metaceroxyds; die Verbindungen dieser „kondensierten Oxyde“ mit Säuren sind Kolloidstoffe, ihre Lösungen vermögen also keine Membran zu passieren. Indes geben sie bei der Dialyse — ganz ähnlich wie die löslichen Eisenoxyde — ihr Chlor an das Außenwasser bis zu

einem kleinen Betrage ab. Die genannten Forscher halten daher diese Gebilde ebenfalls für „Verbindungen stark polymerisierter Hydroxyde“ mit Säuren. —

Die Ausfällung derartiger kolloidaler Lösungen durch Elektrolyte mit mehrwertigem Anion (z. B. durch neutrale Sulfate) wollen Nicolardot und Wyrouboff auf die Entstehung unlöslicher Salze der kondensierten Oxyde zurückführen.

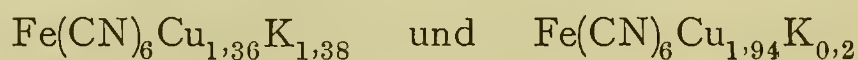
Es erscheint nicht am Platze, an dieser Stelle ein bündiges Urteil über den Wert dieser Hypothesen, die übrigens noch nicht als völlig abgeschlossen angesehen werden können, zu geben; hierüber wird sich vor allem die systematische anorganisch-chemische Forschung zu äußern haben.

Hinsichtlich der Bedeutung dieser Theorien für die Erkenntnis des Kolloidzustandes kann gesagt werden, daß sie nur wenige Eigenschaften der kolloidalen Lösungen in ihrem Sinne zu deuten vermögen, hingegen die Frage nach dem Wesen dieser Gebilde eher komplizieren als klarlegen. Immerhin hatten diese Experimentalarbeiten die neuerdings vielfach als wichtig erkannte Tatsache festgestellt, daß kolloidale Sole auch bei weitgehender Reinigung gewisse Anteile an fremden Ionen enthalten, durch deren graduelle Entfernung sie nicht haltbarer, sondern geradezu instabiler werden.

b) Theorie von Duclaux.

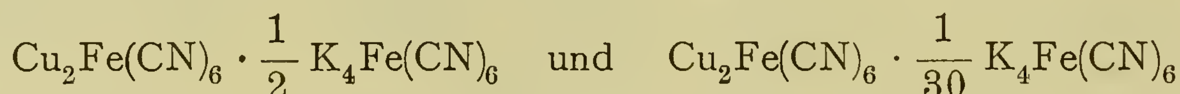
Dieser Gedankengang wurde in einer Reihe von Untersuchungen von J. Duclaux[1] weiter verfolgt und auf andere Gruppen kolloidaler Lösungen übertragen.

Der genannte Forscher fand zunächst, das beim Zusammenbringen verdünnter Lösungen von Ferrocyankalium mit Kupfersalzen entweder Suspensionen oder Hydrogele von Kupferferrocyanid entstehen, deren Zusammensetzung zwischen



$$Fe(CN)_6Cu_{1,36}K_{1,38} \quad \text{und} \quad Fe(CN)_6Cu_{1,94}K_{0,2}$$

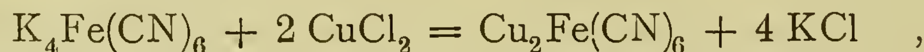
variiert, beziehungsweise deren molekulare Formel sich zwischen den Grenzen



$$Cu_2Fe(CN)_6 \cdot \frac{1}{2} K_4Fe(CN)_6 \quad \text{und} \quad Cu_2Fe(CN)_6 \cdot \frac{1}{30} K_4Fe(CN)_6$$

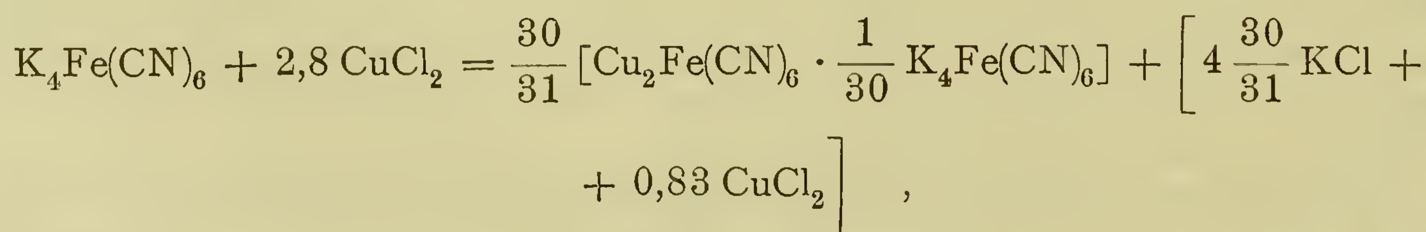
bewegt. Die Menge an $K_4Fe(CN)_6$, welche im Gel enthalten ist, wird um so geringer, je mehr Kupfersalz zur Fällung verwendet wurde, ohne jedoch jemals völlig zu verschwinden.

Demnach verliefe die mit Ausfällung des Gels einhergehende Fällungsreaktion zwischen Kupfersalzlösungen und Kaliumferrocyanid nicht nach der gewöhnlich angenommenen Gleichung:



$$K_4Fe(CN)_6 + 2\,CuCl_2 = Cu_2Fe(CN)_6 + 4\,KCl \quad ,$$

sondern etwa nach Maßgabe folgenden Schemas:



$$K_4Fe(CN)_6 + 2{,}8\,CuCl_2 = \frac{30}{31}\left[Cu_2Fe(CN)_6 \cdot \frac{1}{30} K_4Fe(CN)_6\right] + \left[4\frac{30}{31} KCl + + 0{,}83\,CuCl_2\right] \quad ,$$

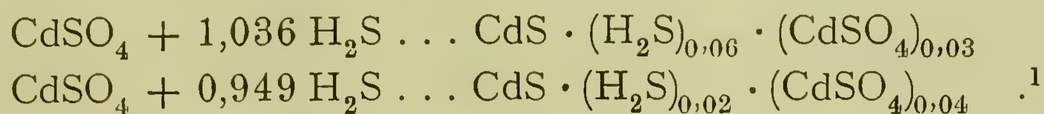
[1] „Recherches sur les substances colloidaux.“ Thèse. Paris. 1904; ferner C. rend. **138.** 144—146, 571—572, 809—810. 1904; **140.** 1468, 1544. 1905; **143.** 296, 344. 1906; Journ. de Chim. Phys. **5.** 29—56. 1907.

wobei der vorhandene Überschuß an Cu-Ion nicht auf das im Gel gebundene Kaliumferrocyanid einwirkt.

Ähnliche Betrachtungen stellte DUCLAUX auch hinsichtlich anderer Kolloidfällungen auf.

Lösliches Eisenoxydhydrat, das nach den im vorigen Abschnitt erörterten Theorien einem komplexen Oxychlorid, allgemein der Zusammensetzung $Fe_2O_3 \cdot n\,FeCl_3$ entspricht, liefert durch Fällung mit Ammoniak in verdünnter Lösung ein Gel, das selbst bei Vorhandensein eines geringen Ammoniaküberschusses noch Cl enthält.

Kadmiumsulfid, welches aus einer Kadmiumsulfatlösung durch Schwefelwasserstoff gefällt wurde, enthält, wenn auch ein Überschuß an Sulfat vorhanden war, stets H_2S, falls ein solcher an Schwefelwasserstoff vorhanden war noch Anteile von Kadmiumsulfat, wie folgende Beispiele zeigen:



$$CdSO_4 + 1{,}036\,H_2S \;...\; CdS \cdot (H_2S)_{0{,}06} \cdot (CdSO_4)_{0{,}03}$$
$$CdSO_4 + 0{,}949\,H_2S \;...\; CdS \cdot (H_2S)_{0{,}02} \cdot (CdSO_4)_{0{,}04}\;.$$[1]

Aus diesen Umständen schließt DUCLAUX, daß jedes kolloidale Gel, welches durch Mischung zweier kristalloider Salzlösungen entsteht, die 4 Ionen dieser Salze in variablem Verhältnis enthält. Derartige Niederschläge müßten als Verbindungen betrachtet werden, da sie völlig andere Eigenschaften aufweisen, als der bei der Ausfällung eigentlich zu erwartende Stoff.

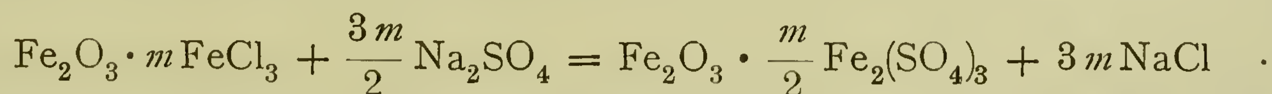
Hiermit steht weiter die Annahme im Zusammenhang, daß die Ausfällung eines kolloidalen Sols nicht ein physikalischer Vorgang sei, in dessen Verlauf der ursprünglich in kolloidal gelöster Form vorhandene Stoff sich unlöslich ausscheidet, sondern daß die Ausfällung unter Veränderung der chemischen Zusammensetzung vor sich gehe, indem das ausfallende Gel Ionen des koagulierenden Elektrolyten nach bestimmtem Verhältnis aufnimmt.

Die zuletzt erwähnte Erscheinung war schon lange bekannt, wurde jedoch stets als Adsorptionswirkung des ausfallenden Gels auf den fällenden Elektrolyten angesehen (s. hierüber p. 51, 78, 133).

DUCLAUX vermutet nun, daß eine kolloidale Lösung von Kupferferrocyanid, die seiner Annahme gemäß den Komplex $Fe(CN)_6 \cdot Cu_{1{,}9} \cdot K_{0{,}2}$ gelöst enthält, durch die Ionen H, Ba, Al ausgefällt wird, indem z. B. mit Baryumchlorid ein Niederschlag von der Zusammensetzung $Fe(CN)_6 \cdot Cu_{1{,}9} \cdot Ba_{0{,}1}$ ausfallen würde, während durch andere Elektrolyte Niederschläge entstünden, bei denen das K des oben bezeichneten Komplexes durch die entsprechenden Kationen (also H, Al . .) substituiert wäre. Um nun dieselbe Substitutionswirkung bezüglich der gleichen Menge K zu äußern, müssen, der verschiedenen Wertigkeit entsprechend, sehr viele H-Ionen zur Wirkung gelangen, während hierzu weniger Ba-Ionen und bedeutend weniger Al-Ionen genügen.

Diese Überlegungen führen dazu, die Gesetzmäßigkeiten bei der Koagulation kolloidaler Lösungen durch Elektrolyte, welche als Fällungsregel (s. p. 48) bezeichnet zu werden pflegen, unter einem anderen Gesichtspunkte zu betrachten. Insbesondere die hierauf bezüglichen Versuche, welche DUCLAUX mit dem positiv geladenen kolloidalen Eisenoxydhydrat angestellt hat, sind von erheblichem Interesse.

Die Koagulation dieses Sols wäre, entsprechend der Vorstellung von seiner komplexen Zusammensetzung, schematisch etwa folgendermaßen zu kennzeichnen:



$$Fe_2O_3 \cdot m\,FeCl_3 + \frac{3m}{2} Na_2SO_4 = Fe_2O_3 \cdot \frac{m}{2} Fe_2(SO_4)_3 + 3m\,NaCl\;.$$

---

[1] Es sei hier erwähnt, daß bereits S. E. LINDER und H. PICTON (Journ. Chem. Soc. 61. 114—136. 1892) gezeigt hatten, daß alle Hydrosole der Metallsulfide eine gewisse Menge H_2S enthalten und daß daher die kolloidalen Sulfide als Komplexe von Metallsulfid und Schwefelwasserstoff (z. B. $8\,As_2S_3 \cdot H_2S$; $22\,CuS \cdot H_2S$; $12\,ZnS \cdot H_2S$ usw.) anzusprechen seien.

Die Koagulation wäre also auch in diesem Falle ein chemischer Vorgang, der sich nach bestimmten Verhältnissen vollzieht.

Als nun durch Fällungsversuche diejenige Menge verschiedener Salzlösungen ermittelt wurde, die erforderlich waren, um gleiche Volumina von Kolloidlösungen bekannter Zusammensetzung in gleichen Zeiten zu koagulieren, ergab sich z. B. bezüglich einer kolloidalen Lösung von Eisenoxydhydrat, welche im Liter 0,0203 Äquivalente Fe und 0,00166 Cl enthielt (also etwa der Zusammensetzung $35\,Fe_2O_3 \cdot 2\,FeCl_3$ entsprach), daß zur Koagulation von je 10 ccm (entsprechend $16{,}6 \cdot 10^{-6}$ Cl) erforderlich waren:

$17 \cdot 10^{-6}$	Äquivalente	SO_4 [1]
$16{,}5 \cdot 10^{-6}$	„	$C_6H_5O_7$ (Zitronensäure)
$15{,}2 \cdot 10^{-6}$	„	CrO_4
$17 \cdot 10^{-6}$	„	CO_3
$19 \cdot 10^{-6}$	„	PO_4
$16 \cdot 19^{-6}$	„	OH
$13 \cdot 10^{-6}$	„	$Fe(CN)_6$

Wurde nun ein derartiges Hydrosol der Dialyse unterworfen oder mit äußerst verdünnter Ammoniaklösung behandelt und das entstandene Ammoniumchlorid durch Dialyse entfernt, so mußten sich Lösungen ergeben, die bedeutend weniger Cl-Ion enthielten. Als Duclaux nun versuchte in verschiedenen Stadien dieses Reinigungsvorganges neuerlich Fällungsversuche anzustellen, zeigte sich, wenn Flüssigkeitsmengen mit gleichem Eisengehalt gefällt werden, folgendes:

Chlorgehalt des Sols, g-Äquivalent pro Liter	gefällt durch g-Äquivalente		
	SO_4	OH	NO_3
17	17	16	1880
8	6,8	6,6	440
4,1	4,0	3,6	70
2,8	2,0	2,2	36

Hieraus geht hervor, das das Sol durch weitgehende Reinigung instabiler gegen Elektrolyte wird; da ferner die Beständigkeit eines Sols wesentlich von seinem Gehalt an dem darin vorhandenen, von seiner Herstellung herrührenden Elektrolyten (dem von Duclaux sog. „aktiven Bestandteil des Kolloids") abhängt, sind die Fällungsgrenzen, welche ohne Berücksichtigung dieses Umstands für verschiedene Elektrolyte bezüglich bestimmter Sole ermittelt wurden (vgl. p. 47), meist ungenau, denn bei fortgesetzter Reinigung desselben Sols nimmt dessen Fällungsgrenze gegenüber Elektrolyten graduell ab.

Umgekehrt nimmt, wie hiernach vorauszusehen ist, die Stabilität einer kolloidalen Lösung durch Vermehrung des „aktiven Bestandteils" zu; wurde z. B. einem Eisenhydroxydsol mit bestimmtem Chlorgehalt soviel Eisenchloridlösung zugefügt, daß der Chlorgehalt sich verdoppelte, so war, um Ausfällung hervorzurufen die 1,8 fache Menge an Kaliumsulfat, die doppelte Menge an Kaliumcitrat, Kaliumferrocyanid und Kaliumhydroxyd, endlich die zehnfache Menge an Kaliumnitrat erforderlich.

Völlig analog waren die Ergebnisse der Versuche, welche Duclaux hinsichtlich der Ausfällung des negativ geladenen kolloidal gelösten Kupferferrocyanids erhielt. Ein Sol, das $9{,}6 \cdot 10^{-6}$ g-Atome K pro 1 l enthielt, wurde z. B. durch

[1] Alle Fällungen wurden mit neutralen Salzen des K, Na, NH_4 durchgeführt.

$6{,}6 \cdot 10^{-6}$ Ag
$3{,}4 \cdot 10^{-6}$ Cu
$5{,}8 \cdot 10^{-6}$ Al
$6{,}2 \cdot 10^{-6}$ Fe

ausgefällt; wurde die Menge des „aktiven Bestandteiles“ K im Verhältnis 3 : 2 vermindert, so nahm die Menge der zur Ausfällung nötigen oben bezeichneten Ionen im Verhältnis von etwa 6 : 2 ab.

Aus diesen Gründen stellt DUCLAUX fest, daß die Unterscheidung von „stabilen“ und „instabilen“ kolloidalen Solen nicht sachgemäß ist, da die Stabilität eine Funktion des Gehalts an „aktiven Bestandteilen“ ist.

Von den letzteren rührt nach ihm auch der geringe, aber immerhin stets meßbare osmotische Druck her, welcher beinahe allen Solen eigentümlich ist (s. p. 13). Mit dem osmotischen Druck, dessen Größe demnach bei höherem Gehalte an aktiven Ionen wächst, hängt nach DUCLAUX' Annahme ferner die Eigenschaft der kolloidalen Lösungen zusammen, infolge der Einwirkung eines äußeren, auf sie einwirkenden Grenzdruckes irreversibel zu koagulieren, indem sie ein teigiges, halbfestes Gel ausscheiden. Es zeigte sich nämlich, daß Hydrosole, welche hohen osmotischen Druck aufweisen, einem hohen Grenzdrucke widerstehen können, ohne zu koagulieren, während gereinigte Hydrosole desselben Stoffes bereits bei Überschreitung sehr geringer Grenzdrucke das irreversible Gel ausscheiden. Eine kolloidale Eisenoxydhydratlösung von der Zusammensetzung $40\,Fe_2O_3 \cdot 2\,FeCl_3$ blieb z. B. bei einem Gehalt von 10 % Fe_2O_3 noch unter einem Druck von 3 m Wasser unverändert, während bei der Zusammensetzung $800\,Fe_2O_3 \cdot 2\,FeCl_3$ bereits bei Überschreitung eines Druckes von 10 cm Wassersäule Koagulation eintrat.

Die im vorhergehenden angedeuteten experimentellen Ergebnisse haben DUCLAUX zu hypothetischen Schlußfolgerungen hinsichtlich der Theorie des Kolloidalzustandes geführt, deren allgemeine Grundlagen etwa folgende sind:

Kolloidale Lösungen enthalten ultramikroskopisch kleine Teilchen („granules“), die im elektrischen Gegensatz zu ihrer nahen Umgebung stehen, mithin elektrische Ladung tragen. Da die kolloidalen Lösungen selbst elektrisch neutral sind, müssen die den Teilchen benachbarten Flüssigkeitsanteile die entgegengesetzte Ladung tragen.[1] Die elektrisch neutralen Komplexe der geladenen Teilchen mit den ihre Ladung neutralisierenden Flüssigkeitsanteilen sind die von DUCLAUX so genannten „Mizellen“, welche an sich in einer Flüssigkeit, dem „intermizellaren Medium“ verteilt sind.

Es hat sich nun gezeigt, daß im Verlaufe der Konzentration einer kolloidalen Eisenoxydlösung durch Filtration mittels eines Kollodiumfilters eine Koagulation („solidification“) in ähnlicher Weise eintritt, wie durch die oben beschriebene Einwirkung von bestimmten äußeren Druckkräften. Hierbei ergab es sich, daß die Filtrate im Verlaufe der Filtration durchaus das gleiche Leitvermögen aufwiesen. Die Koagulation müßte sich daher ohne Änderung der Ladungsverhältnisse der Teilchen vollzogen haben.

Die Koagulation wird also nach DUCLAUX ganz allgemein dann eintreten, wenn die gegenseitige Unabhängigkeit der einzelnen Teilchen aufhört, indem diese mit Ionen (bei Elektrolytzusatz) oder mit geladenen Teilchen, „granules“ (bei Koagulation durch Druck oder durch Filtration) aus dem intermizellaren Medium zusammentreten. Sie vollzieht sich, indem die BROWNsche Molekularbewegung der Mizellen infolge zu großer Anhäufung elektrischer Ladungen um die einzelnen Teilchen aufhört.

---

[1] Diese Auffassung für welche DUCLAUX als Quelle COTTON und MOUTON, Les ultramicroscopes, Paris, 1906, p. 123, anzieht, entspricht ziemlich der HELMHOLTZschen Theorie der Doppelschichte (vgl. p. 38).

Der „aktive Bestandteil" des Kolloids vermehrt dessen elektrische Ladung, daher vollzieht sich die Koagulation durch Konzentrieren des Kolloids und durch Elektrolytzusatz um so schwerer, je größer der Gehalt an aktivem Bestandteil ist, da eine um so größere Ladung neutralisiert werden muß.

Konzentration des Kolloids bringt leichtere Fällbarkeit durch Elektrolyte mit sich.

Der Grenzdruck, durch den eine kolloidale Lösung unlöslich wird, steht meist in einfacher Beziehung zu den osmotischen Drucken eben koagulierend wirkender Elektrolyte.

Elektrolytzusätze können auf kolloidal gelöste Stoffe verschiedenartig einwirken. Bestimmte Ionen erteilen den Teilchen, wie gezeigt wurde, die für ihre Beständigkeit maßgebenden Ladungen; wird dieses „aktive Ion" durch ein Reagens in eine unlösliche oder nicht ionisierte Verbindung verwandelt, so nimmt nach dem bisher Gesagten die Stabilität des Sols ab. Kolloidales Eisenoxydhydrat enthält nach DUCLAUX z. B. $Fe^{\cdots}$-Ion, wird demnach durch Alkali, das dieses aktive Ion in unlösliches Oxydhydrat verwandelt, koaguliert.

Unklar ist die Wirkung solcher Elektrolyte, die überhaupt nicht oder nur unvollständig die Zusammensetzung der kolloidalen Komplexe ändern. Doch nimmt DUCLAUX an, daß derartige Elektrolyte überhaupt nicht eine völlige Entladung der „granules" bewirken, sie also gar nicht auf den „isoelektrischen Punkt" HARDYs (vgl. p. 149) zu bringen vermögen.

Es kann hier weder auf Einzelheiten, noch auf eine nähere Kritik dieser komplizierten Theorie, die wohl noch sehr der Klärung und Bestätigung bedarf, eingegangen werden.

Immerhin sei anschließend erwähnt, daß V. HENRI und A. MEYER[1] aus den Versuchsergebnissen DUCLAUX' den Teilungskoeffizienten zwischen ausgefälltem Kupfersalz und der Lösung berechnet haben und fanden, daß er nicht konstant ist, sondern bei steigendem Gehalt der Lösung an Ferrocyankupfer wesentlich steigt. Es könne sich daher nicht um eine chemische Substitution, sondern nur um einen Absorptionsvorgang handeln.

Dem gegenüber verweist jedoch DUCLAUX[2] darauf, daß der Niederschlag von Kupferferrocyanid, welcher durch Ausfällung einer Lösung von Kaliumferrocyanid mit einem geringen Überschuß von Kupferchloridlösung entstand, wie oben (p. 168) gezeigt wurde, Kaliumferrocyanid enthält, also ein Salz, das gar nicht mehr in der Lösung vorhanden ist und das sogar durch das überschüssige Kupfersalz der Lösung sogleich zersetzt werden müßte. Daher könne es sich hierbei nicht, wie HENRI und MAYER annehmen, um Adsorptionsvorgänge handeln.

c) Ähnliche Arbeiten über kolloidale Edelmetalle.

Außer den bisher erörterten Annahmen, welche sich vorwiegend auf kolloidale Lösungen anorganischer Verbindungen bezogen, wurden auch vielfach ähnliche Ansichten bezüglich der Konstitution von kolloidal gelösten Edelmetallen geäußert.

Zunächst gelangte M. HANRIOT[3] zu der Annahme, daß die verschiedenen kolloidalen Silberpräparate aus komplexen Verbindungen bestehen. Die nach PAAL[4] hergestellten Silberhydrosole sowie das Collargol gaben mit verschiedenen Metallsalzlösungen Niederschläge, in die das Kation — wie HANRIOT annimmt, infolge chemischer Substitution — eintritt. Bei der sorgfältigsten Reinigung hielten die Präparate etwas albuminoide Substanz zurück, so daß letztere keine Verunreinigung, sondern

---

[1] C. rend. **139**. 974—976. 1904. — [2] Journ. de Chim. Phys. **5**. 31, Fußnote. 1907. — [3] C. rend. **136**. 680—682, 1448—1449; **137**. 122—124. 1903; Bull. Soc. Chim. Paris. (3) **31**. 573—576. 1904. — [4] Vgl. p. 7.

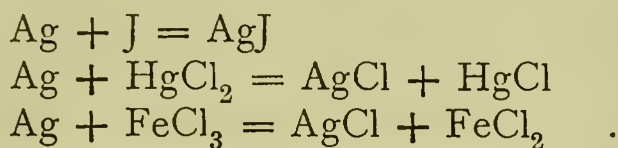
ein integrierender Bestandteil sein soll, die genannten Silbersole wären also Verbindungen von Silber mit einer „Collargolsäure". Durch verdünnte Essigsäure könne diese Säure abgeschieden werden, löste sich jedoch in Alkalien neuerdings mit rotbrauner Farbe zum ursprünglichen Präparat. Bei Elektrolyse der Lösung scheidet sich, wie HANRIOT angibt, die „Collargolsäure" am + Pol ab. Beim Erhitzen solcher Präparate im Vakuum entwickelt sich neben Kohlendioxyd eine bestimmte Menge Wasserstoff, die jedoch größer ist, als der Reduktionswirkung entspricht.

Das Silbersol nach CAREY LEAS[1] Verfahren enthielt stets $FeSO_4$ und Spuren organischer Säuren, diesen Verunreinigungen schreibt HANRIOT die Rolle der konstitutiven Bestandteile des Kolloids zu.

Auch das nach KÜSPERTS Verfahren[2] in Wasserglaslösung erhaltene Silbersol enthält nach wiederholter Reinigung durch Auflösen in Lauge und Wiederfällen mit Kohlensäure zahlreiche Verunreinigungen; insbesondere soll nach HANRIOTS Annahme die Kieselsäure („Silicargolsäure") ein integrierender Bestandteil dieses Sols sein. Beim Erhitzen im Vakuum entwickelt sich auch hier, obgleich keinerlei Bestandteile enthalten sind, die reduzierend wirken könnten, Wasserstoff.

Ferner soll ebenso das kolloidale Gold[3] ein chemischer Komplex sein, denn es enthält Anteile von Säure, entwickelt beim Glühen Wasserstoff und wird durch Metallsalzlösungen gefällt, wobei der Niederschlag Anteile des Kations enthält.

Gegen diese Anschauungen trat zunächst A. LOTTERMOSER[4] auf, indem er darauf hinwies, daß sich PAALS Silbersole sowohl durch die Tatsache, daß sie keine Spur von Silber bei der Dialyse diffundieren lassen, ferner durch chemische Reaktionen zweifellos als Kolloide des **metallischen Silbers** kennzeichnen. Diese Silbersole werden z. B. nicht nur durch Zusatz von Jod in Jodsilberhydrosol, sondern auch durch Zufügung reduzierbarer Metallchloride in Chlorsilberhydrosol umgewandelt, was sich nur auf Grund folgender Gleichungen erklären läßt:



$$Ag + J = AgJ$$
$$Ag + HgCl_2 = AgCl + HgCl$$
$$Ag + FeCl_3 = AgCl + FeCl_2 \quad .$$

Die von HANRIOT angegebenen Fällungsreaktionen beruhen einfach auf der Koagulation des Kolloids durch Elektrolyte, die Wiederauflösung dieser Fällungen durch Ammoniak dürfte einer Peptisation des Gels zuzuschreiben sein. Beim Durchgange des elektrischen Stromes tritt nicht, wie HANRIOT annimmt, Elektrolyse, sondern **Kataphorese** auf, worauf auch die geringe Leitfähigkeit derartiger Sole hinweist. PAALS kolloidales Silber sowie das „Collargol" müssen daher als Gemenge von Silbersol mit organischen Kolloiden betrachtet werden; ebenso läßt sich die Verunreinigung des nach CAREY LEA hergestellten Silbers durch Eisen als eine Beimengung von kolloidalem Ferrihydroxyd charakterisieren, herrührend aus dem beim Reduktionsprozeß des Silbernitrats entstehenden organischen Ferrisalz. KÜSPERTS Präparat muß seiner Bereitungsweise entsprechend Anteile von kolloidal gelöster Kieselsäure beigemengt enthalten, denn das Reinigungsverfahren, welches HANRIOT vorschlägt (Lösen in Alkali, Fällen mit CO_2), bewirkt lediglich eine wiederholte Peptisation und Koagulation des Kolloidkomplexes Silber + Kieselsäure.

Die beigemengten Kolloide (organische Kolloide, bzw. Ferrihydroxyd oder Kieselsäure) beeinflussen, wenn sie auch in ganz geringen Mengen vorhanden sind, die Eigenschaften des Silberkolloids wesentlich, hierdurch erklären sich die Unterschiede dieser einzelnen Silbersole.

---

[1] Vgl. p. 6. — [2] Ber. **35.** 2815—2816. 1902. — [3] Bull. Soc. Chim. Paris. (3) **31.** 573—576. 1904. — [4] J. prakt. Chem. (2) **68.** 357—368. 1903.

Auch A. Chassevant und S. Posternak[1] bestreiten, daß kolloidales Silber ein chemischer Komplex sei und weisen darauf hin, daß dasselbe durch fortschreitende Reinigung beständiger wird. Die Entwickelung von Wasserstoff, welche Hanriot beobachtet hat, führen diese Forscher auf eine durch katalytische Wirkung des Silbers bewirkte vollständigere Zersetzung der Verunreinigungen des Kolloids zurück.

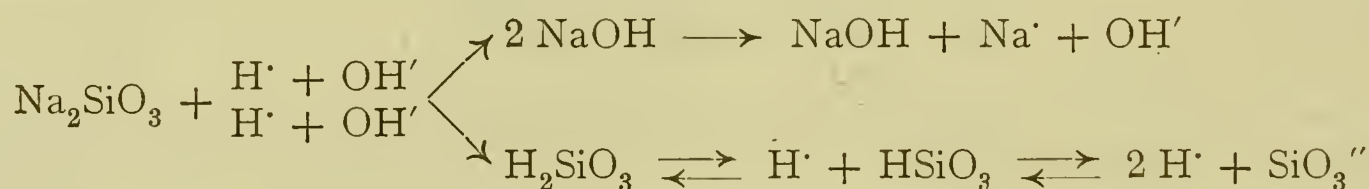
d) Theorie von Jordis.

Eine ähnliche Theorie des Kolloidalzustandes, welcher die Annahme chemischer Komplexe zugrunde liegt, hat E. Jordis[2] geliefert.

Er ging dabei von Untersuchungen aus, welche in Gemeinschaft mit Kanter[3] zu dem Zwecke ausgeführt wurden, Kieselsäure nach Grahams Angaben in völlig reinem, kolloidalen Zustande zu erhalten. Dabei trat die Erscheinung zutage, daß das Hydrosol umso unbeständiger wurde, je mehr ihm die geringen anhaftenden Mengen von Elektrolyt entzogen wurden. Diese geringen Mengen, welche bisher als Verunreinigungen angesehen wurden, scheinen also für den Solzustand wesentlich zu sein, indem sie gewissermaßen als „Solbildner" wirken.

Tatsächlich enthalten die meisten in der Literatur beschriebenen Sole kleine Mengen von „Verunreinigungen", so daß Jordis annimmt, daß Hydrosole keine reinen Stoffe, sondern Analoga chemischer Verbindungen in verdünnter wässeriger Lösung seien und mindestens aus je einem, meist jedoch aus mehreren basischen und sauren Bestandteilen zusammengesetzt sind.

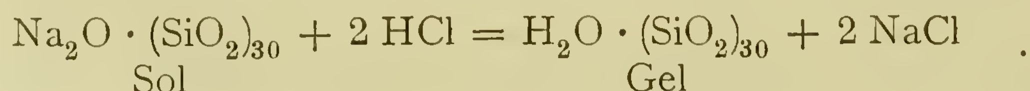
Unter dieser Annahme hätte man sich nach Jordis die Bildung des Kieselsäurehydrosols folgendermaßen vorzustellen. In wässerigen Lösungen vollziehen sich einerseits elektrische Dissoziationsvorgänge, andererseits unter dem Einfluß des dissoziierten Wasserteils $H^\cdot + OH'$ hydrolytische Vorgänge. Eine wässerige Lösung von Natriumsilikat enthält daher eine ganze Anzahl verschiedener Bestandteile, wie aus folgender schematischer Darstellung zu erkennen ist:



$$Na_2SiO_3 + \begin{matrix} H^\cdot + OH' \\ H^\cdot + OH' \end{matrix} \begin{cases} \nearrow 2\,NaOH \longrightarrow NaOH + Na^\cdot + OH' \\ \searrow H_2SiO_3 \rightleftarrows H^\cdot + HSiO_3 \rightleftarrows 2\,H^\cdot + SiO_3'' \end{cases}.$$

In diesem Zustande wird die Kieselsäure durch die große Menge vorhandener Natronlauge in wahrer Lösung erhalten, so daß eine 12 %ige Natriumsilikatlösung glatt durch den Dialysator geht. Wird jedoch durch irgendwelche Mittel die Menge freier Natronlauge verringert, so bleibt die Lösung, solange sie noch alkalische Reaktion besitzt, hydrolysiert, also wirklich gelöst, erst wenn das Verhältnis 15 Mol SiO_2 auf 1 Mol NaOH erreicht ist, reagiert die Lösung neutral, erweist sich gleichzeitig in diesem Punkte als nicht diffundierendes, echtes Hydrosol. Entzieht man diesem Sol noch weitere Mengen von Alkali, so geht es in das Gel über, das an sich befähigt ist, durch Einwirkung eines geringen Säureüberschusses neuerdings ein Sol zu bilden.

Folgende Schemata sind nach Jordis geeignet, diese Vorgänge anzudeuten:

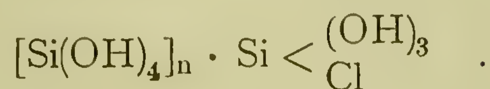


$$\underset{\text{Sol}}{Na_2O \cdot (SiO_2)_{30}} + 2\,HCl = \underset{\text{Gel}}{H_2O \cdot (SiO_2)_{30}} + 2\,NaCl \quad .$$

---

[1] Bull. Soc. Chim. Paris. (3) **29.** 543—546. 1903; **31.** 573—576. 1904. — [2] Sitzungsber. d. phys.-med. Soc. Erlangen. **36.** 47—107. 1904; Z. f. Elektr. **10.** 509—518. 1904. — [3] Z. anorg. Ch. **35.** 16—22. 1903.

Das Sol, welches aus diesem Gel durch Säureüberschuß entsteht, wäre analog ein chlorhaltiges Kieselsäurederivat:



$$[Si(OH)_4]_n \cdot Si < \begin{matrix} (OH)_3 \\ Cl \end{matrix} \quad .$$

Hinsichtlich der Ursachen derartiger, von den gewöhnlichen Anschauungen über den Verlauf von Ionenreaktionen abweichenden Vorgänge vertritt Jordis die Ansicht, daß bei Umsetzung gewisser Elektrolyte unter bestimmten Umständen infolge der individuellen Natur der beteiligten Stoffe neben der erwarteten Hauptreaktion Nebenreaktionen verlaufen können, die zur Entstehung anderer, jedoch vollkommen gesetzmäßiger Produkte führen.[1]

Ähnliche Verhältnisse lassen sich auch bei anderen Kolloiden wiedererkennen, so daß also bei der Entstehung kolloidaler Lösungen und kolloidaler Gele sowie beim Übergang von einem dieser Zustände in den anderen mit der größten Wahrscheinlichkeit nach Jordis der wesentliche Einfluß chemischer Reaktionen angenommen werden kann.

Jedes Sol befindet sich im Zustande der beginnenden Abscheidung kleinster Teilchen, die in der Flüssigkeit suspendiert bleiben, wobei es nicht ohne weiteres abzusehen ist, welcher Anteil schon fest geworden (suspendiert), und welcher noch gelöst ist. Doch ist aus dem geringen osmotischen Drucken kolloidaler Sole zu schließen, daß nur sehr wenig wirklich gelöst ist. Lediglich diese Folgerung, keinesfalls jene, daß das Kolloid ein hohes Molekulargewicht besitzt, läßt sich aus der geringen osmotischen Wirkung ziehen.

Der Koagulationsvorgang beruht auf einem Zusammenschluß der vorhandenen schwebenden Teilchen zu größeren Gebilden. Alle Einflüsse, welche diesen Vorgang fördern, können daher Gelbildung verursachen. Daher führen auch rein *physikalische Vorgänge*, Entziehung des Lösungsmittels durch Konzentrieren, Austrocknen über Schwefelsäure, Zusatz wasserentziehender Stoffe u. a. zur Koagulation.

In weitaus den meisten Fällen sind jedoch offenbar *chemische Vorgänge* für die Gelbildung maßgebend. Sogar bei langsam verlaufenden Gerinnungen, die scheinbar ohne Hinzutreten eines Stoffes erfolgen, kann die Kohlensäure der Luft oder das aus dem Glas des Gefäßes stammende Alkali chemische Einflüsse auslösen.

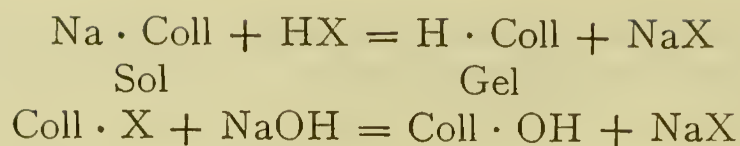
Die Umstände, welche chemische Fällungswirkungen kolloidaler Sole veranlassen, können, der äußerst komplizierten Natur dieser Gebilde sowie auch der Elektrolytlösungen zufolge, der verschiedensten Natur sein, so daß kaum die einfachsten Fälle der Ausflockung völlig aufgeklärt sind.

Es geht aus dem früher Gesagten hervor, daß durch fortgesetzte Dialyse eines Sols die Solbildner entfernt werden, so daß das Gel entsteht; dementsprechend ist das Gel oftmals reiner zu erhalten, als das Sol. Hervorzuheben ist es, daß daher Gele von ihren Solen deutlich chemisch verschieden sind, so daß man nach Jordis von einem Gleichgewicht Sol $\rightleftarrows$ Gel nicht ohne weiteres sprechen kann (vgl. P. von Schroeder, p 67).

Da die Solbildner meist Säuren oder Basen sind, ist vor allem der Gehalt zugesetzter Lösungen an $H^{\cdot}$- bzw. OH'-Ion wichtig. Säuren und Basen, demgemäß auch hydrolysierte Salzlösungen neutralisieren den Solbildner, wodurch Fällung des Gels eintritt. Folgende Schemata versinnbildlichen nach Jordis diesen Vorgang:

---

[1] Vgl. hierüber Jordis, Vortr. 14. Vers. d. D. Bunsenges. Hamburg. 1907; Ref. Z. f. Elektr. **13.** 525—527. 1907.



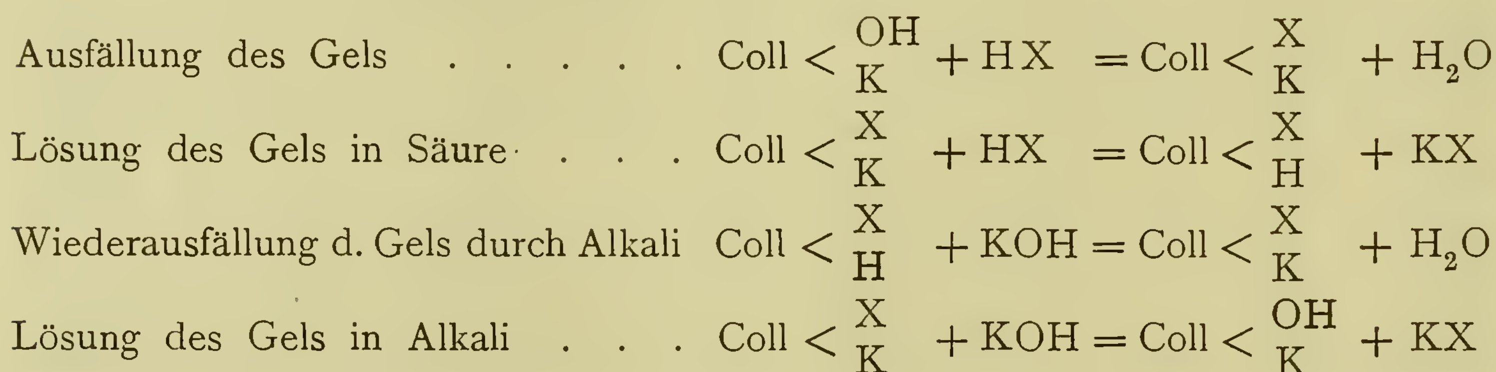
$$\underset{\text{Sol}}{\mathrm{Na \cdot Coll}} + \mathrm{HX} = \underset{\text{Gel}}{\mathrm{H \cdot Coll}} + \mathrm{NaX}$$

$$\mathrm{Coll \cdot X} + \mathrm{NaOH} = \mathrm{Coll \cdot OH} + \mathrm{NaX}$$

Im ersten Fall (z. B. Kieselsäuresol) ist Na Solbildner, die Säure HX fällt ein Gel aus, das sauer reagiert. Umgekehrt verhält es sich im zweiten Fall z. B. Tonerdehydrat).

Auch die eigentümlichen Vorgänge bei Eiweißlösungen (vgl. HARDY, p. 42) können auf Grund ähnlicher Annahmen gedeutet werden. Eiweiß wird von Alkali in Lösung gehalten, Säure fällt bei Neutralisation das Gel aus, dieses löst sich in geringem Säureüberschuß wieder; diese Lösung gibt mit Alkali neuerdings das Gel, welches sich im Alkaliüberschuß zu einem Sol löst.

Dieser Kreislauf von Vorgängen läßt sich nach JORDIS folgendermaßen darstellen:



Ausfällung des Gels	$\mathrm{Coll} < \begin{matrix}\mathrm{OH}\\ \mathrm{K}\end{matrix} + \mathrm{HX} = \mathrm{Coll} < \begin{matrix}\mathrm{X}\\ \mathrm{K}\end{matrix} + \mathrm{H_2O}$
Lösung des Gels in Säure . . .	$\mathrm{Coll} < \begin{matrix}\mathrm{X}\\ \mathrm{K}\end{matrix} + \mathrm{HX} = \mathrm{Coll} < \begin{matrix}\mathrm{X}\\ \mathrm{H}\end{matrix} + \mathrm{KX}$
Wiederausfällung d. Gels durch Alkali	$\mathrm{Coll} < \begin{matrix}\mathrm{X}\\ \mathrm{H}\end{matrix} + \mathrm{KOH} = \mathrm{Coll} < \begin{matrix}\mathrm{X}\\ \mathrm{K}\end{matrix} + \mathrm{H_2O}$
Lösung des Gels in Alkali . . .	$\mathrm{Coll} < \begin{matrix}\mathrm{X}\\ \mathrm{K}\end{matrix} + \mathrm{KOH} = \mathrm{Coll} < \begin{matrix}\mathrm{OH}\\ \mathrm{K}\end{matrix} + \mathrm{KX}$

Der neutralisierte Komplex $\mathrm{Coll} < \begin{matrix}\mathrm{X}\\ \mathrm{K}\end{matrix}$ stellt das Gel dar. In dem von Alkali in Lösung gehaltenen Eiweiß $\mathrm{Coll} < \begin{matrix}\mathrm{OH}\\ \mathrm{K}\end{matrix}$ bzw. anders geschrieben $\mathrm{K^{\cdot}} - (\mathrm{Coll \cdot OH})'$ ist Eiweiß ein Bestandteil des komplexen Anions $(\mathrm{Coll \cdot OH})'$, in dem durch Säure gelösten $\mathrm{X'} - (\mathrm{Coll \cdot H})^{\cdot}$ ist es hingegen ein Bestandteil des Kations $(\mathrm{Coll \cdot H})^{\cdot}$. Diese Erwägungen stimmen mit den experimentell festgestellten Tatsachen (vgl. p. 42) überein.

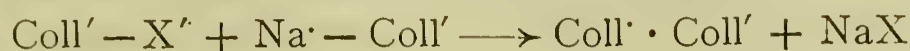
Die verschiedene Fällungswirkung von Alkalisalzen (vgl. PAULI, p. 68) wären dementsprechend vielleicht auf Verschiedenheiten der hydrolytischen Spaltung zurückzuführen.

Die Koagulation kann jedoch nicht nur — wie bisher beschrieben — einer Neutralisation des Solbildners zuzuschreiben sein, denn auch Elektrolytlösungen, deren Bestandteile scheinbar ohne Einfluß auf den Solbildner sind, fällen aus. Es muß dabei unterschieden werden, ob die Ionen des dissoziierten Elektrolytanteils, oder der undissoziierte Anteil (der die verschiedensten komplexen Zusammensetzungen aufweisen kann), ob ferner der gelöste Stoff selbst einwirkt (also z. B. wasserentziehend), oder ob nur gewisse Ionen desselben wirksam sind. Außerdem äußern sich nach JORDIS Ansicht rein chemische spezifische Wirkungen darin, daß gewisse Salze in besonders intensiver Weise koagulierend wirken (z. B. $\mathrm{AlCl_3}$ auf $\mathrm{As_2S_3}$, Citrate auf Eisenhydroxyd) (vgl. hierzu p. 49). Eine einheitliche Deutung der Elektrolytwirkungen ist demnach bei dieser Mannigfaltigkeit von Erscheinungen nicht möglich.

Die Ladung der Sole charakterisiert sich theoretisch durch die Natur des Solbildners; in $\mathrm{Na^{\cdot}} - \mathrm{Coll'}$ (z. B. Kieselsäure durch Alkali als Sol erhalten) ist Coll′ sauer, wandert also im Stromgefälle zur Anode, umgekehrt ist in $\mathrm{Coll^{\cdot}} - \mathrm{X'}$ (so Eisenhydroxyd mittels Salzsäure ins Sol verwandelt) Coll· gewissermaßen Kation.

Läßt sich derartig die Wanderung im Stromgefälle erklären, so ergibt sich

die gegenseitige Ausfällung verschieden geladener Kolloide mit Notwendigkeit aus diesen Anschauungen. Das Schema



$$\mathrm{Coll'}-\mathrm{X'} + \mathrm{Na^{\cdot}}-\mathrm{Coll'} \longrightarrow \mathrm{Coll^{\cdot}} \cdot \mathrm{Coll'} + \mathrm{NaX}$$

deutet etwa derartige Neutralisationsvorgänge kolloidaler Sole an.

Das Studium des fertig gebildeten Gels genügt daher, wie JORDIS annimmt, keineswegs, um Schlüsse auf die Ursachen seiner Entstehung oder auf die Eigenschaften des entsprechenden Sols zu ziehen. Äußerlich kennzeichnet sich die Gelabscheidung durch eine fortgesetzte Abtrennung der unlöslichen Anteile von der Lösung, wobei sie zu einem einheitlichen Körper zusammenfließen oder -kleben können, doch braucht dies nicht notwendig einzutreten, denn es zeigt sich, daß dieses „Zusammenkleben" um so weniger auftritt, je reiner (also unlöslicher) das betreffende Gel ist. Es ist nach JORDIS nicht unmöglich, daß derartige Vorgänge auch für die Agglutinationserscheinungen wichtig sind, denn diese ließen sich so auffassen, daß die Kolloidsubstanz der Bakterien durch Agglutininaufnahme „unreiner", demzufolge klebend werden.

Andere Kolloide charakterisieren sich dadurch, daß keine Flockenbildung und Abtrennung von der Flüssigkeit, sondern eine spontane Erstarrung zu einer halbfesten Masse eintritt, als ob die ganze Lösung amorph erstarren würde. Hierbei bilden sich besondere Strukturen, die an sich die bedeutenden Oberflächenwirkungen derartiger Gebilde (Absorption usw.) erklären.

Ein reines Gel kann mit den verschiedensten Bestandteilen einer Salzlösung, in die es gebracht wird, in Reaktion treten. Eine wässrige Lösung von Kochsalz bietet z. B. die Bestandteile $NaCl$, $Na^{\cdot}$, Cl', $H^{\cdot}$, OH', HCl, $NaOH$ usw., so daß etwa Kieselsäuregel, seiner amphoteren Natur entsprechend, der Lösung eine Anzahl von Anionen und Kationen entziehen und mit ihnen kolloidale Verbindungen bilden kann. Diese kolloidalen Verbindungen unterliegen der Dissoziation und Hydrolyse, werden also von der Zusammensetzung, Konzentration und Temperatur des Elektrolyten abhängen. Die Ansichten VAN BEMMELENS über Adsorptionsverbindungen (p. 129) bestätigen im allgemeinen diese Annahmen.

Doch hebt JORDIS hervor,[1] daß es sich hierbei keineswegs um einen im Sinne der Adsorptionstheorie und ihrer Gesetzmäßigkeiten verlaufenden Vorgang handelt, sondern daß derartige Absorptionsverbindungen Produkte normaler chemischer Reaktionen seien. Bei der Zersetzung von Natriumsilikat mit Salzsäure — in deren Verlauf sich bekanntlich kolloidale Kieselsäure bildet — soll z. B. diesen Ansichten zufolge ein Produkt entstehen, das infolge eigenartiger Nebenwirkungen bestimmte, chemisch gebundene Cl-Mengen enthält.

Dem Einwande, daß der Mangel eines stöchiometrischen Verhältnisses sowie die Inkonstanz des Gehaltes der Sole an Verunreinigungen gegen die Auffassung einer chemischen Bindung von „Solbildnern" spreche, begegnet JORDIS durch den Hinweis darauf, daß Formeln mit einfachen stöchiometrischen Werten überhaupt nur den festen Stoffen zukommen, während über die chemische Natur einer Lösung die einfache chemische Formel keinerlei Aufschluß geben kann.

Den weiteren Einwand, daß die BREDIGschen Metallsole dem Vorgang ihrer Bereitung gemäß, keinerlei Solbildner enthalten können, sucht JORDIS dadurch zu widerlegen, daß er auf die Verunreinigungen jedes, auch des reinsten Wassers, hinweist, welche zum Teil aus der Luft, aus dem Gefäßmaterial oder den Elektroden stammen. Diese Verunreinigungen treten nach JORDIS angeblich als konstitutive Bestandteile des betr. kolloidalen Metalls auf.

[1] Vgl. Z. f. Elektr. **13.** 526. 1907.

A. LOTTERMOSER[1] hat neuerdings eine Reihe von Argumenten gegen die eben erörterte Theorie von JORDIS gebracht, indem er darauf hinweist, daß nicht nur Kieselsäure- und Zinnsäuregel durch Alkali peptisiert werden, wofür JORDIS Ansicht noch plausibel wäre, sondern ebenso Zinnsäuregoldpurpur und die zahlreichen nach PAAL mittels organischer Schutzkolloide hergestellten Metallkolloide; für diese zuletzt bezeichneten Vorgänge wäre die Annahme chemischer Komplexe immerhin eine gezwungene.

Die vielfach bewiesene Tatsache, daß gewisse geringe Elektrolytmengen integrierende Bestandteile der Hydrosole bilden und daß auch die Gelbildung in gewissen Fällen mit chemischen Reaktionen zusammenhängt[2], versucht LOTTERMOSER[3] in anderem Sinne zu deuten als durch die Annahme der Bildung chemischer Komplexe.

Er zeigte zunächst, daß man Hydrosole der Halogensilberverbindungen durch Ionenreaktionen in wässrigen Lösungen erhalten kann, wenn man sehr verdünnte Lösungen verwendet und immer das eine Ion vorwalten läßt.

Fügt man z. B. zu überschüssiger Jodkaliumlösung allmählich eine verdünnte Silbernitratlösung, so verschwinden zunächst die $Ag^{\cdot}$-Ionen, da sie sich mit den J'-Ionen zu undissoziierten Molekülen vereinigen; die überschüssigen J'-Ionen sind Solbildner, denn ist der Reaktionsendpunkt erreicht, also die J'-Ionen für undissoziierte AgJ verbraucht, so tritt durch überschüssige Ag-kationen Gelbildung ein.

Umgekehrt liegt die Sache, wenn zu überschüssiger Silbernitratlösung allmählich Jodkaliumlösung einfließt; es entsteht ein Hydrosol, für welches nunmehr die $Ag^{\cdot}$-Ionen Solbildner sind, während nach überschrittenem Reaktionsende die J'-Ionen das Gel ausfällen.

Diese experimentellen Tatsachen stimmen mit den Forderungen der Theorie BILLITZERS (p. 152) bestens überein. Durch Überführungsversuche konnte ferner festgestellt werden, daß das Hydrosol A, welches aus überschüssiger Jodkaliumlösung mittels Silbernitrat entsteht, anodische Konvektion zeigt, während das aus überschüssiger Silbernitratlösung durch Jodkalium bereitete Hydrosol B positive Ladung trägt. Im Falle A sind daher, auch gemäß dem Ladungssinn der Hydrosole, die J'-Ionen Solbildner, während $Ag^{\cdot}$-Ionen die Rolle von Kondensationskernen spielen; im Falle B hingegen erhalten die gleichgeladenen $Ag^{\cdot}$-Ionen den Solzustand, während die entgegengesetzt geladenen J'-Ionen Fällung hervorrufen.

Zu völlig ähnlichen Ergebnissen führten übrigens auch die entsprechenden Ionenreaktionen, die zu Hydrosolen des AgBr, AgCNS usw. führen.

Diesen Ansichten zufolge treten demnach die geringen Mengen von Elektrolyten nicht in das Molekül des kolloidalen Stoffes ein, sind also keineswegs chemisch gebunden, sondern erfüllen nur die Funktion, den kolloidalen Teilchen eine bestimmte Potentialdifferenz gegen das Medium zu erteilen.

6. Andere Theorien.

Es konnte gezeigt werden, daß die bisher dargelegten Theorien in einem gewissen inneren Zusammenhang stehen (vgl. p. 163) so daß von einem weiteren Ausbau dieser, durch eine beträchtliche Summe experimenteller und theoretischer Arbeit gewonnenen Basis die Erzielung eines allgemeinen theoretischen Stand-

---

[1] J. pr. Chem. (2) **73.** 374—382. 1906. — [2] Es gelang LOTTERMOSER beim dialysierten Jodsilberhydrosol durch Koagulation mittels $AgNO_3$ ein höheres Gewicht des Gels festzustellen, als bei Koagulation derselben Menge des Sols mittels HNO_3; die Gelbildung ist also in diesem Falle unzweifelhaft durch eine Ionenreaktion eingetreten. — [3] J. pr. Chem. **72.** 39—56. 1905; **73.** 374—382. 1906.

punktes erhofft werden kann. Außer diesen haben jedoch eine große Zahl anderer Theorien versucht, die Ursachen und Eigentümlichkeiten des kolloidalen Zustandes zu erklären. Wenn nun von einer vollständigen und ausführlichen Erörterung dieser Arbeiten abgesehen wird, so geschieht es deshalb, weil einzelne davon ganz phantastische Vorstellungen entwickelt haben, die sich alsbald als unhaltbar erwiesen, andere dagegen nur geeignet erscheinen, bestimmte Eigenschaften der Kolloide aufzuklären, während noch andere von Voraussetzungen ausgehen, die sich in veränderter Form leicht den allgemeineren, bereits erörterten Theorien unterordnen.

Die wichtigsten dieser Theorien mögen jedoch hier Raum finden.

F. Krafft hat mit seinen Schülern eine Reihe von Experimentaluntersuchungen ausgeführt, die in interessanter Weise Analogien von Seifenlösungen mit kolloidalen Solen festgestellt haben.

Zunächst fanden F. Krafft und H. Wiglow,[1] daß wässerige Lösungen von Seifen, also Natriumsalzen höherer Fettsäuren, wie z. B. Natriumstearat, -palmitat, -oleat, bei bestimmten Konzentrationen — etwa 20 bis 25 Prozent — annähernd denselben Siedepunkt besitzen, wie reines Wasser. Durch Ausfrieren oder Aussalzen scheidet sich aus solchen Lösungen die gelöste Seife aus. Diese Seifenlösungen verhalten sich also hierin ähnlich wie kolloidale Lösungen. F. Krafft und A. Strutz[2] berichten ferner, daß die Lösungen der Natriumsalze niederer Fettsäuren bei ähnlichen Konzentrationen hydrolytische Spaltung zeigen und den Siedepunkt des Wassers erhöhen, sich also wie Kristalloide verhalten. Übergänge zwischen diesen beiden Gruppen von Lösungen fettsaurer Salze bilden solche von Natriumnonylat und -laurinat. — Bei wässerigen Lösungen der Verbindungen aliphatischer Basen mit anorganischen Säuren konnten ähnliche Gesetzmäßigkeiten gezeigt werden. Die salzsauren Salze niedriger Amine, z. B. Methylaminchlorhydrat, zeigen nämlich in wässeriger Lösung Hydrolyse und verhalten sich wie Kristalloide, während z. B. eine Lösung von Hexadecylaminchlorhydrat $C_{16}H_{38}NH_2 \cdot HCl$ denselben Siedepunkt aufweist, wie reines Wasser. Methylammoniumpalmitat, eine Verbindung von organischer Säure und organischer Base ($C_{16}H_{31}O_2 \cdot NH_3 \cdot CH_3$), zeigte in wässeriger Lösung ein ähnliches Aussehen wie Seifenlösung, erhöhte den Siedepunkt des Wassers nicht und bildete beim Schütteln einen Schaum von sich auftürmenden Dodekaederzellen.

Aus diesen Arbeiten geht hervor, daß der kolloidale Zustand aufs engste mit den Molekulargrößen der kolloidal gelösten Substanz zusammenhängt und daß zwischen Kristalloiden und Kolloiden durchaus stetige Übergänge bestehen.

Im Gegensatze zu diesen Anschauungen führten hierauf L. Kahlenberg und O. Schreiner[3] aus, daß konzentrierte Seifenlösungen eine sehr hohe Oberflächenspannung besitzen, welche ein eigentliches Sieden verhindert, so daß die Ermittelung des Siedepunktes derartiger Lösungen überhaupt unsicher sei. Die Analogie mit den Kolloiden wäre demnach keineswegs bewiesen, ebensowenig durch die aussalzende Wirkung von Elektrolyten, denn kolloidale Sole werden im allgemeinen schon durch ganz geringe Mengen, Seifenlösungen jedoch erst durch beträchtliche Zusätze von Salzen ausgefällt. Auch die Tatsache, daß Seifenlösungen gute Elektrizitätsleiter sind, widerspreche dem Verhalten kolloidaler Lösungen.

Doch konnte F. Krafft[4] zeigen, daß nicht zu konzentrierte Seifenlösungen bei Zusatz von Kaliumchlorid die diesem Salze entsprechende Siedepunktserhöhung zeigen, was den oben bezeichneten Einwand entkräftet, und auch A. Smits[5]

[1] Ber. **28.** 2573—2582. 1895. — [2] Ber. **29.** 1328—1334. 1896. — [3] Z. phys. Ch. **27.** 552—566. 1898. — [4] Ber. **32.** 1584—1596. 1899. — [5] Versl. Kon. Akad. d. Wet. Amsterdam. 1900/01. 112—116; Z. phys. Ch. **45.** 608—612. 1903.

schloß sich neuerdings der Ansicht an, daß hochmolekulare Seifenlösungen tatsächlich ein den kolloidalen Lösungen analoges Verhalten zeigen.

Dürften diese Arbeiten speziell für die Frage der Übergänge zwischen Kristalloiden und Kolloiden hohes Interesse beanspruchen, so zeigte es sich, daß theoretische Hypothesen, welche KRAFFT aus diesen Tatsachen folgerte, wenig geeignet sind, zur Aufklärung der Natur des Kolloidalzustandes beizutragen.

Er ging hierbei von der hypothetischen Annahme aus,[1] daß die Kolloide in ihren Lösungen nicht aus Molekülkomplexen, sondern aus Einzelmolekülen bestehen sollen, die den Gasgesetzen nicht folgen, also sich nicht wie Gasmoleküle bewegen, sondern in sehr kleinen geschlossenen Bahnen oder Oberflächen rotieren. Derartige Oberflächen oder flüssige Bläschen („Protozellarbläschen") würden durch die kolloidalen Moleküle ganz bedeckt und schließen das Lösungsmittel ein. Bei gleicher Beschaffenheit dieser Bläschen wäre die Lösung völlig homogen, unter Umständen könnten sich die Wände der Bläschen berühren, zusammenfließen und dadurch Wände polygonaler Zellen, Strukturen bilden.

So stellte dieser Forscher sich z. B. die Entstehung von Myelinformen vor,[2] die beim Einbringen von Heptylaminseifen in Wasser (vgl. p. 88) auftreten.

Konnten diese Hypothesen noch teilweise mit den älteren Mizellartheorien in Einklang gebracht werden [3], so bewegen sich die Arbeiten, welche späterhin auf Grundlage der Ansichten KRAFFTS entstanden, auf völlig eigenartigen Bahnen. KRAFFTS Schüler F. DIEHL [4] glaubt das Wasser als Kolloid betrachten zu müssen, dessen kleinste Teilchen sich in festgeschlossenen Kurven bewegen; jeder Wassertropfen wäre ein kompliziertes Konglomerat kleinster Wassertröpfchen, in denen sich die Moleküle in rascher rotierender Bewegung befinden. Diese Bewegung soll sich nun auf feinste, im Wasser zerteilte feste Partikelchen übertragen und dadurch die BROWNsche Molekularbewegung (siehe p. 29) hervorrufen. Die bereits erwähnten Myelinformen, welche beim Einbringen von Heptylaminseifen z. B. ölsaurem Heptylamin, $C_{18}H_{33}O_2 \cdot NH_3 \cdot C_7H_{15}$, erukasaurem Heptylamin, $C_{22}H_{41}O_2 \cdot NH_3 \cdot C_7H_{15}$ usw. in Wasser entstehen, zeigen bei ihrer Bildung äußerst lebhafte Bewegungserscheinungen, welche von ihm ähnlichen inneren Strömungen des Wassers zugeschrieben werden.

Eine Theorie, welche J. STARK [5] über die Pseudofällung entwickelte, kann als völlig unhaltbar bezeichnet werden. Durch die Mischung von Wasser, in dem feine Teilchen suspendiert sind, mit einer Salzlösung, soll eine Volumkontraktion stattfinden, wobei aus den mit Luft gesättigten Flüssigkeiten eine der Kontraktion entsprechende Luftmenge frei werden soll, die nicht entweicht, sondern an den suspendierten Teilchen haften bleibt und Bewegungen hervorrufen soll, die zur Vereinigung der Teilchen führen. Es wäre dies ein ähnlicher Vorgang, wie die Nebel- und Regenbildung, welche durch primäre Absetzung von Wasserteilchen aus einer übersättigten Wasserdampfatmosphäre an schwebenden Staubteilchen ausgelöst wird, worauf sich diese mit Wasser beladenen Staubteilchen zu Tropfen vereinigen. Diese Hypothese sollte durch die mikroskopische Beobachtung von Luftbläschen an den Ausflockungen von Kolloiden, ferner durch die Tatsache bewiesen werden, daß bei Mischung ausgekochter, also luftfreier Flüssigkeiten, die Flockenbildung viel langsamer eintrat.

G. BREDIG und A. COEHN [6] kennzeichneten jedoch alsbald die Schwächen dieser Theorie, außerdem konnte G. BREDIG [7] zeigen, daß Suspensionen, denen

[1] Ber. **29**. 1334—1344. 1896. — [2] Z. physiol. Ch. **35**. 364—375. 1902; mit R. FUNCKE, ebenda. **35**. 376—385. 1902. — [3] Vergl. VAN BEMMELEN, Z. anorg. Ch. **13**. 313. 1896. — [4] „Über die innere Struktur des Wassers und deren Einfluß auf Bildung kolloidaler Lösungen." Diss. Heidelberg. 1904. — [5] Ann. Phys, (3) **68**. 117—124, 618—619. 1899. — [6] Z. phys. Ch. **32**. 129—132. 1900. — [7] „Anorganische Fermente." p. 14.

man unter der Luftpumpe die Luft entzogen hatte, keineswegs die Fähigkeit verlieren, bei darauffolgendem Zusatz eines ausgekochten (luftfreien) Elektrolyten auszuflocken.

S. POSTERNAK [1] schreibt den Kolloidteilchen außerordentliche Elastizität zu, so daß sie unter bestimmten Einflüssen ihr Volumen ändern können. Bleibt das Volumen unter einer bestimmten Grenze, so ist der Körper löslich, überschreitet er diese, so wird er unlöslich. Nichtdissoziierte Moleküle, wie sie in konzentrierteren Lösungen vorhanden sind, setzen sich nun an der Oberfläche der Kolloidteile (Mizellen) fest, verhindern jede Umwandlung und verursachen das Unlöslichwerden, wobei sie an der Oberfläche haften und daher ins Koagulum übergehen. Dissoziierte Moleküle können hingegen das Volumen der Mizellen verringern, also eine Auflösung des Kolloids bewirken. — Gegen diese ohnehin etwas phantastische Auffassung brachte G. WYROUBOFF [2] den Einwand, daß verschiedene kolloidale Gele (Thoriumoxyd und Sulfochromsäure) nicht die geringsten Spuren des Elektrolyten enthalten, der ihre Koagulation bewirkt hatte.

Hypothetische Vorstellungen entwickelt auch P. D. ZACHARIAS,[3] indem er den Kristalloiden kleine, einfache und relativ leichte Moleküle, den Kolloiden hingegen größere, ebene und unelastisch biegsame Moleküle („Membranmolekel") zuschreibt, welch letztere zu einem unelastischen Maschenwerk (Zellenstruktur) zusammentreten können. Mit der Größe und Komplexität des kolloidalen Moleküls soll die chemische Trägheit der Kolloide in Zusammenhang stehen. Das Maschenwerk ist bis zu einem gewissen Grade mit Flüssigkeit quellbar, absorbiert infolge seiner unelastischen Beschaffenheit die aufgenommene Flüssigkeit und vermag unter Umständen so weit aufzuquellen, daß der Zusammenhang des Netzes gelöst wird und die einzelnen Membranmoleküle von der Flüssigkeit zu einem homogenen Gebilde mitgerissen werden (Sol). Ein derartiges Gebilde ist jedoch nicht stabil und geht mit der Zeit entweder in ein kristallinisches Gebilde oder in das frühere Maschenwerk über.

Interessante theoretische Betrachtungen, welche ein sehr anschauliches Bild der bestehenden Verhältnisse geben, hat F. G. DONNAN [4] veröffentlicht. Er hält die Bezeichnung „Suspension" für nicht hinreichend zur Kennzeichnung des kolloidalen Zustandes, dieser soll vielmehr seine Ursache in einem Prozeß molarer, mechanischer Zertrümmerung bei der Einwirkung des Lösungsmittels auf das feste Kolloid haben. Denkt man sich ein kleines Volumelement des festen Kolloids in der betreffenden Flüssigkeit, so wirken auf dasselbe zwei entgegengesetzte Kräfte: die Anziehung des Innern des festen Stoffes einerseits, jene der Flüssigkeit andreerseits. Bei einer bestimmten kritischen Dicke der Volumelemente des Stoffes können sich diese beiden Kräfte gerade ausgleichen, in diesem Zustand hört jedoch die weitere Verteilung des Körpers auf, es bleibt ein zweiphasiges System bestehen, in welchem der feste Stoff außerordentlich fein verteilt ist — also eine kolloidale Lösung.

Diese Theorie erklärt, warum ein Stoff mit gewissen Lösungsmitteln kolloidale, mit anderen wirkliche Lösungen liefert; die anziehende Kraft der Flüssigkeit wird sich eben je nach der Natur der letzteren sehr ändern und kann daher nur in bestimmten Fällen nach den oben entwickelten Prinzipien zu einem Gleichgewicht führen. Ebenso wird hiernach auch klar, daß es alle Abstufungen zwischen wahren und kolloidalen Lösungen geben muß.

---

[1] Ann. Inst. Pasteur. **15**. 85. 1901. — [2] Bull. Soc. Chim. Paris. (3) **25**. 1016—1022. 1901. — [3] Z. phys. Ch. **39**. 468—484. 1902. — [4] Philos. Mag. (6) **1**. 647—652. 1901; Z. phys. Ch. **37**. 735—743. 1901.

Der von DONNAN charakterisierte Verteilungsvorgang vollzieht sich ohne Mitwirkung elektrolytischer Dissoziation und ohne Lösungstension, er kann auf Grund der Kapillaritätstheorie von LAPLACE, welche Anziehungskräfte zwischen gleichartigen und verschiedenartigen Körpern annimmt, völlig erklärt werden, wie DONNAN in einer weiteren Abhandlung gezeigt hat. [1]

R. ZSIGMONDY [2] ist der Ansicht, daß die theoretischen Voraussetzungen DONNANs eine notwendige Ergänzung der elektrischen Theorien bilden, da hierdurch die Annahme gewisser Anziehungskräfte zwischen Kolloid und umgebendem Medium eine theoretische Begründung erhält, auf Grund welcher die Vorgänge der kolloidalen Auflösung, des Bestehens einer Oberflächenspannung an der Grenze von Kolloid und Flüssigkeit und des Verlaufes von Kolloidreaktionen eine einheitliche und anschauliche Erklärung finden. Statt des Ausdruckes „Suspension“ soll zur Kennzeichnung der überaus kleinen Teilchendimensionen der Ausdruck „Zerteilung“ die kolloidalen Sole charakterisieren (vgl. hierüber p. 148).

Die Natur des festen Stoffes ist nach ZSIGMONDY für seine Fähigkeit, kolloidal gelöst zu werden, bestimmend. Nur dann, wenn der betreffende Stoff in der Flüssigkeit annähernd unlöslich ist, werden die Kristallkeime so klein bleiben und so wenig anwachsen, daß die scheinbare Homogenität des Systems gewahrt bleibt.

U. FRIEDEMANN [3] suchte thermodynamische Prinzipien auf den Vorgang der Kolloidfällungen anzuwenden. Er bezeichnet als primäre Kolloideigenschaften das Fehlen des osmotischen Druckes sowie die irreversiblen Zustandsänderungen (Hitzekoagulation, Elektrolytfällung); als sekundäre Eigenschaften, deren Beziehungen zu den Begriffen über den Kolloidalzustand nicht klar ersichtlich seien, die Kataphorese, die optische Inhomogenität und die schwere Dialysierbarkeit durch Membranen. Die Kolloidreaktionen sind dadurch ausgezeichnet, daß die maximale Arbeit der durch dieselben hervorgerufenen Zustandsänderungen sich nicht aus der Trennung der reagierenden Bestandteile vom Lösungsmittel berechnen läßt.

Für die Zustandsänderungen idealer Kolloide, also solcher die keinen osmotischen Druck zeigen, ist weder die gewöhnliche Anwendung des Massenwirkungsgesetzes, noch jene des Verteilungssatzes zulässig.

Besonders wichtig ist für die Charakterisierung einer kolloidalen Lösung der quantitative Verlauf von Fällungsreaktionen mit anderen Kolloiden, da dieser unmittelbar im Wesen der kolloidalen Lösung begründet ist. Den Reaktionsverlauf müßte man aber nicht nur empirisch feststellen, sondern auch theoretisch berechnen können. Gelänge es, eine der Kolloidfällungen reversibel zu leiten, so könnte man die maximale Arbeit dieser Zustandsänderung berechnen und unter Berücksichtigung der thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen zu einem Reaktionsgesetz gelangen, in dem aber wahrscheinlich die aktiven Massen nicht wie beim Massenwirkungsgesetz durch die Konzentration der reagierenden Bestandteile, sondern durch die Intensitätsfaktoren der sich ändernden Energieformen — der elektrischen oder der Oberflächenenergie — repräsentiert sein würden.

Die Vorgänge bei der Fällung unterscheiden sich demnach wesentlich von den bei wirklichen Lösungen auftretenden Reaktionen, doch verschwindet dieser Unterschied umsomehr, je mehr sich die kolloidale Lösung der wirklichen nähert. So erklärt es sich auch, daß gewisse Immunitätsreaktionen (Agglutination und Präzipitation) einen Verlauf zeigen, der annähernd dem Massenwirkungsgesetz

[1] Z phys. Ch. **46.** 197—212. 1903. — [2] „Zur Erkenntnis der Kolloide.“ p. 171. — [3] Z. f. klin. Med. **55.** 1905.

und Verteilungssatz entspricht (vgl. p. 142); doch ist eine genaue Übereinstimmung, mit diesen Gesetzen sobald es sich um Kolloide handelt, ausgeschlossen.

Es sei ferner kurz darauf hingewiesen, daß J. PERRIN [1] die Stabilität kolloidaler Sole mit der Eigenschaft der solbildenden Flüssigkeiten — wie Schwefelsäure, Wasser, Alkohol, Glyzerin usw. — eine abnorm hohe Dielektrizitätskonstante und daher ein großes Ionisationsvermögen aufzuweisen, in Zusammenhang brachte. — T. SVEDBERG [2] zeigte jedoch, daß sich stabile Organosole des Platins auch in Medien von geringer Dielektrizitätskonstante herstellen lassen.

Die von BURTON [3] aufgestellte Theorie, welche aus der Natur des zerteilten Metalls und dem Dissoziationszustand des flüssigen Mediums Schlüsse auf die Stabilität des betreffenden Sols zu gewinnen sucht, sei nur kurz genannt, da ihr noch kein genügendes experimentelles Material zugrunde liegt.

In jüngster Zeit wiesen endlich J. DUCLAUX [4] und H. FREUNDLICH [5] auf die Möglichkeit eines Zusammenhanges zwischen der BROWNschen Molekularbewegung und der Stabilität von kolloidalen Solen hin; ähnliche Annahmen hatten bereits früher S. EXNER [6] und C. MALTÉZOS [7] hinsichtlich der Stabilität und Ausflockung mechanischer Suspensionen geäußert.

---

[1] Journ. de Chim. Phys. **2.** 601—651. 1905. — [2] Ark. för Kemi, Min. och Geol. **2.** Nr. 30. 1907; Z. f. Chem. und Ind. d. Koll. **1.** 161—164. 1906. — [3] Phil. Mag. **12.** 472. 1906. — [4] Journ. de Chim. Phys. **5.** 47. 1907. — [5] Z. f. Chem. und Ind. d. Koll. **1.** 321. 1907. — [6] Wien. Ber. **56.** 116—123. 1867. — [7] C. rend. **121.** 303—305. 1895.

Systematik der Kolloide.

Vergleicht man die Eigenschaften kolloidaler Lösungen, so tritt deutlich die Tatsache hervor, daß gewisse Sole sich in ihrem Verhalten aufs Vollkommenste den mechanischen Suspensionen angliedern, während andere hingegen Eigenschaften aufweisen, welche auf eine weitgehende Annäherung zu den wahren Lösungen schließen lassen. Im Zusammenhang damit steht die Tatsache, daß es eine scharfe Grenze zwischen Kristalloiden und Kolloiden im Sinne GRAHAMS nicht gibt, daß vielmehr zwischen den typischen Erscheinungsformen der Suspensionen, kolloidalen Lösungen und wahren Lösungen offenbar zahlreiche Übergänge bestehen.

Bereits gelegentlich der Erörterung der Eigenschaften kolloidaler Lösungen konnte vielfach darauf hingewiesen werden, daß diese nicht bei allen Solen in völlig typischer Weise auftreten. Gewisse Sole diffundieren gar nicht durch eine Membran, andere lassen deutliche Anzeichen von Diffusion erkennen (p. 12). Im Hinblick hierauf sind Diffusionsversuche bemerkenswert, die in jüngster Zeit R. O. HERZOG[1] angestellt hat. Die optischen Eigenschaften sind völlig abgestuft: von deutlicher Opaleszenz bis zu einer mittels ultramikroskopischer Beleuchtung nicht mehr erkennbaren Inhomogenität finden sich alle Grade der Heterogenität bei verschiedenen Solen; die Einzelteilchen sind sehr verschieden groß und zwar nicht nur bei den kolloidalen Lösungen verschiedener Stoffe, sondern sogar bei verschiedenen kolloidalen Lösungen desselben Stoffes (p. 23 u. ff.).

Auch die Koagulationserscheinungen spielen sich in völlig verschiedener Weise ab: gewisse Sole sind gegen Elektrolytzusatz äußerst empfindlich, flocken jedoch durch Erhitzung nicht aus, bei anderen äußert sich jedoch gerade das umgekehrte Verhalten (vgl. p. 46).

1. Klassifikation der Kolloide.

Um die verschiedenen Erscheinungsformen der kolloidalen Lösungen zu kennzeichnen, wurden mehrfach Vorschläge gemacht, durch Gruppierung derartiger Gebilde von ähnlichem Verhalten bestimmte Klassen von Kolloiden zu unterscheiden und hierdurch Einteilungssysteme für die verschiedenen Arten von Kolloidgebilden zu schaffen.

So versuchte zunächst A. SABANEJEW[2] auf Grund seiner kryoskopischen Untersuchungen kolloidaler Lösungen eine Einteilung nach der Größe der derart

---

[1] Vortr. 14. Vers. d. D. Bunsen-Ges. Hamburg. 1907. Ref. Z. Elektr. **13.** 533—539. 1907. — [2] Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **23.** I. 80—83. 1891.

erhaltenen Molekulargewichte vorzunehmen, derzufolge niedere, unechte Kolloide mit einem Molekulargewicht unter 30000 (Wolframsäure, Molybdänsäure, Dextrin, Gummi) von höheren, typischen Kolloiden unterschieden werden, deren Lösungen keine meßbare Gefrierpunktsdepression zeigen, welche also demgemäß ein außerordentlich hohes Molekulargewicht besitzen.

H. Picton[1] betonte den stetigen Übergang zwischen den Eigenschaften kristalloider und kolloidaler Lösungen und teilte die Sole nach ihrem optischen Verhalten in:

1. Kolloidale Lösungen, deren Teilchen unter dem Mikroskop erkennbar sind (HgS, As_2S_3);
2. kolloidale Lösungen, in denen die Molekularaggregate durch sonstige optische oder andere Mittel, z. B. Tyndalls Versuch, erkennbar sind (Sulfide, Kieselsäure, Oxydhydrate des Fe, Cr, Al, Stärke);
3. Sole, in denen die Teilchen nicht mehr wahrnehmbar sind (Molybdänsäure, Kieselsäure bei Gegenwart von Salzsäure).

Legt man diese Einteilung zugrunde, so zeigt es sich, daß manche scheinbare Kristalloide (z. B. Lösungen von Ferrichlorid, Oxyhämoglobin usw.) ihrem optischen Verhalten gemäß den ersten beiden Gruppen der Kolloide beizuordnen sind.

W. B. Hardy[2] teilte die kolloidalen Lösungen auf Grund ihres Verhaltens bei Zustandsänderungen (Koagulation durch Elektrolyte oder durch Temperatureinflüsse) in reversible und nicht reversible ein. Doch sei darauf hingewiesen, daß durch eine derartige Unterscheidung nicht das Kolloid selbst, sondern nur die betreffende Zustandsänderung charakterisiert ist, denn dasselbe Sol vermag mit verschiedenen Elektrolyten, ja selbst mit demselben Elektrolyten in verschiedenen Konzentrationen einmal reversible, ein anderes Mal irreversible Gele zu geben. Zinnsäuresol liefert z. B. mit Säuren und den meisten Salzen irreversible, mit Kochsalz oder Ätzkali reversible Fällung.

A. Müller[3] grenzt das Gebiet jener Kolloide, die sich ähnlich wie Suspensionen feiner Teile verhalten, gegen jenes der Sole ab, welche in ihren Eigenschaften sich den wahren Lösungen anschließen (z. B. Eiweißlösungen). Die als Suspensionen charakterisierten Gebilde werden von ihm ferner nach der Art des suspendierenden Mediums in kolloidale Lösungen, bei denen Wasser oder eine Flüssigkeit von geringer Viskosität und in solche, bei denen eine Flüssigkeit von hoher Viskosität das Medium bildet, unterschieden. Zu den suspensionsartigen kolloidalen Lösungen der ersten Gruppe zählen z. B. Metallhydrosole und Metallsulfidhydrosole, unter die zweite Gruppe wären hingegen durch Schutzkolloide erhaltene anorganische Sole und z. B. Goldrubinglas einzureihen.

H. Bechhold[4] unterscheidet in ähnlicher Weise Kolloide erster Ordnung, Lösungen hochmolekularer Verbindungen, zu welchen besonders organische Kolloide wie Dextrin, Tannin, Eiweiß usw. gehören, von Kolloiden zweiter Ordnung, welchen die meisten reinen Hydrosole anorganischer Stoffe beizuzählen wären.

A. A. Noyes[5] zieht das äußere Aussehen und die Eigenschaften kolloidaler Lösungen in Betracht und klassifiziert demgemäß diese Gebilde einerseits in viskose, durch Salze schwer koagulierbare „kolloidale Lösungen“ und andererseits in nicht viskose, nicht gelatinierende, aber durch Salze leicht ausfällbare „kolloidale Suspensionen“.

---

[1] Journ. Chem. Soc. **61.** 137—147. 1892. — [2] Proc. Roy. Soc. London. **66.** 95—109. 1899. — [3] Z. anorg. Ch. **36.** 340—345. 1903. — [4] Z. phys. Ch. **48.** 392. 1904. — [5] Journ. Amer. Chem. Soc. **27.** 85. 1905.

J. Perrin[1] bezeichnet, wie bereits erwähnt wurde (p. 46), den Verlauf des Koagulationsvorganges als typisches Merkmal der kolloidalen Sole und benennt die stabileren Sole, welche sehr wasserreiche Gele liefern, die nach dem Trocknen neuerlich Wasser aufnehmen können (z. B. Gummi usw.), als „hydrophile Hydrosole", kolloidale Lösungen hingegen, die sich durch Zusatz geringer Elektrolytmengen koagulieren lassen (also Hydrosole der Metalle und Metallsulfide), als „nicht hydrophile Sole".

R. Zsigmondy[2] ordnet die Kolloide einerseits nach der Teilchengröße, andererseits nach dem Prinzipe der Reversibilität in ein System, das von dem mikroskopischen Gebiete der Suspensionen über das ultramikroskopische Gebiet der verschiedenen Kolloide graduell zu den hochmolekularen organischen Kolloiden und wahren Lösungen führt. Die Reversibilität bezieht sich hierbei lediglich auf das Verhalten der bei gewöhnlicher Temperatur eingetrockneten Gele; sind diese befähigt, sich in Wasser neuerlich zum Sol zu verteilen, so ist das Kolloid reversibel, anderenfalls ist es irreversibel. Zu der ersten Gruppe zählen die mittels Schutzkolloiden gewonnenen Sole, Farbstoff- und Eiweißlösungen, zu der zweiten die kolloidalen Metalle, Sulfide, viele Oxyde usw.

In jüngster Zeit hat Wolfg. Ostwald[3] versucht, von einem umfassenderen Gesichtspunkt aus Grundlagen für eine Systematik der Kolloide zu gewinnen. Die ganz allgemeine Annahme, daß kolloidale Lösungen mikroheterogene, meist zweiphasige Systeme sind, deren eine Phase, das Dispersionsmittel, flüssig ist, läßt für den Aggregatzustand der zweiten („dispersen") Phase verschiedene Möglichkeiten bestehen, die bereits G. Quincke diskutiert hatte. Ist letztere gasförmig, so hat das Gebilde den Charakter eines Schaumes, ist sie flüssig, so liegt eine Emulsion vor, ist sie endlich fest, so muß das System als Suspension bezeichnet werden. Von den schaumartigen Gebilden, die für das Gebiet der Kolloidchemie weniger erheblich sind, abgesehen, müssen daher je nach dem Aggregatzustand der dispersen Phasen zwei Arten kolloidaler Lösungen unterschieden werden: die Emulsionskolloide und die Suspensionskolloide.

Es hat sich nun bei Versuchen, welche J. Friedländer[4] angestellt hatte, gezeigt, daß Suspensionen und zwar solche mit mikroskopisch deutlich sichtbarer fester disperser Phase (z. B. eine Suspension von Kolophonium in Wasser), jedoch auch Suspensionskolloide, also Gebilde mit ultramikroskopischer Zerteilung der festen Phase (wie z. B. Platinhydrosol), eine von ihrem Dispersionsmittel (Wasser) sehr wenig verschiedene innere Reibung besitzen. Emulsionen hingegen, die sich im Zustande sehr weitgehender Zerteilung befinden, z. B. Systeme von Wasser-Isobuttersäure, Benzol-Wasser-Essigsäure usw., weisen eine bedeutend höhere innere Reibung auf, als jeder der beiden Bestandteile für sich.

Wie Friedländer weiter zeigte, kann man aus Alkohol, Kolophonium und Wasser zweierlei Gebilde herstellen. Gießt man in viel Wasser einige Tropfen alkoholischer Kolophoniumlösung, so scheidet sich das in Wasser praktisch unlösliche Kolophonium in fein verteiltem, festen Zustande aus, es entsteht also eine Suspension. Fügt man hingegen zu einer konzentrierten alkoholischen Kolophoniumlösung einige Tropfen Wasser, so entsteht wahrscheinlich durch Ausscheidung kleiner Tröpfchen Wasser-Alkohol, also einer Flüssigkeit, eine Trübung, die als Emulsion anzusehen ist.

Die beiden eben beschriebenen, aus denselben drei Komponenten hergestellten Gebilde zeigen nun beträchtliche Verschiedenheiten. Zunächst zeigt

---

[1] Journ. de Chim. Phys. **3**. 50. 1905. — [2] „Zur Erkenntnis der Kolloide". p. 16—25, Tafel 1. — [3] Z. f. Chem. und Ind. d. Koll. **1**. 291—300, 331—341. 1907. — [4] Z. phys. Ch. **38**. 385—440. 1901.

sich, in Übereinstimmung mit dem bereits Gesagten, daß die Emulsion eine bedeutend höhere innere Reibung besitzt als die Suspension von Kolophonium. Ferner konnte, während die Suspension durch Elektrolytzusatz irreversibel koaguliert wurde, die genannte Emulsion weder durch Temperaturerhöhung, noch durch Elektrolyte leicht koaguliert werden, sie bildete jedoch bei tieferen Temperaturen ein völlig reversibles Gel, besaß also gewissermaßen Gelatinierungsvermögen.

Die Übereinstimmung der Eigenschaften dieser verschiedenen Gebilde mit jenen von verschiedenen Arten von kolloidalen Lösungen, also z. B. die leichte Koagulierbarkeit und unveränderte innere Reibung der Kolophoniumsuspension mit den Metallsolen, andererseits die Unempfindlichkeit gegen Elektrolyte, höhere Viskosität und Gelatinierbarkeit der beschriebenen Emulsion mit organischen Kolloiden (Gelatine, Eiweiß usw.), führt Ostwald dazu, die typischen Unterschiede zwischen kolloidalen Lösungen im Aggregatzustand der dispersen Phase zu suchen, was übrigens auch bereits Quincke vor ihm in seinen zahlreichen Studien (l. c.) getan hat. Die bereits gegebene, hiervon ausgehende Unterscheidung zweier Hauptklassen von kolloidalen Lösungen würde daher folgendermaßen zu treffen sein:

1. Suspensionskolloide; disperse Phase fest. Leicht durch Elektrolyte koagulierbar, nicht gelatinierbar, nicht quellbar, innere Reibung wenig verschieden von der des Wassers (etwa den nicht hydrophilen Solen Perrins entsprechend): Metallhydrosole, Metallsulfidhydrosole.
2. Emulsionskolloide; disperse Phase flüssig. Im allgemeinen schwerer koagulierbar, durch Abkühlung oftmals gelatinierend, viskoser als reines Wasser, das Gel meist quellbar (analog den hydrophilen Solen Perrins): Gelatine, Eiweiß usw.

2. Übergänge zwischen Kolloiden und Kristalloiden.

Zahlreiche Umstände, vor allem jedoch die Ergebnisse von Diffusionsversuchen sowie der Bestimmungen des osmotischen Druckes und der hiermit zusammenhängenden Konstanten für Lösungen (Siede- und Gefrierpunkt), haben erwiesen, daß zwischen Kristalloiden und kolloidalen Lösungen keinerlei scharfe Grenze besteht, sondern daß zahlreiche stetige Übergänge zwischen diesen Gruppen von Gebilden existieren.

Schon die früher erwähnten Arbeiten Kraffts (vgl. p. 179) über Lösungen organischer Salze zeigten, daß sich Übergänge zwischen den charakteristisch kristalloiden Natriumsalzlösungen niederer Fettsäuren und den kolloidähnlichen Seifenlösungen finden lassen.

G. Bruni und N. Pappadà,[1] nach deren Ansicht wohl nicht nur ein gradueller, sondern ein durchaus wesentlicher Unterschied zwischen kolloidalen und kristalloiden Lösungen bestehen soll, finden in den sog. „Halbkolloiden", als die sie besonders Dextrin und Wolframsäure bezeichnen, Stoffe, die infolge ihres hohen Molekulargewichts Lösungen bilden, welche sich den Eigenschaften der kolloidalen Sole enge ausschließen.

Nach K. Spiro[2] deuten verschiedene Umstände — wie partielle Filtrierbarkeit und geringer osmotischer Druck der Sole — darauf hin, daß ein Teil des Stoffes in wahrer Lösung sei, so daß keinesfalls eine scharfe Trennung zwischen Kolloiden und Kristalloiden möglich ist. Um zu einem klaren Begriffe zu gelangen, werden von Spiro den kolloidalen Stoffen Unlöslichkeit und Quellbarkeit

[1] Atti R. Accad. dei Lincei. (5) 9. I. 354—358. 1900. — [2] Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 5. 276—296. 1903.

als charakteristische Eigenschaften zugeschrieben. Sind diese Eigenschaften nicht vorhanden, so soll der betreffende Stoff trotz seines analogen Verhaltens kein Kolloid — (z. B. Ovalbumin, Serumalbumin, Hämoglobin) — sondern ein wahres Kristalloid sein, dessen abweichendes Verhalten dem hohen Molekulargewicht zuzuschreiben wäre.

Neuerdings hat B. Kuriloff[1] Versuche mit Zinkhydroxyd veröffentlicht, das durch Zusatz einer eben genügenden Menge Ammoniak gelöst wird. Eine derartige Lösung scheidet beim Erwärmen sowie beim Zusatz gewisser Elektrolyte ein kolloidales Gel aus, so daß der ganze Prozeß, ausgehend von einer Zinkchloridlösung, folgenden Verlauf zeigt. Bis zu einem Maximum ansteigend tritt zunächst ein Gebiet der wachsenden Niederschlagsmenge auf, für welches das Massenwirkungsgesetz anwendbar ist. Über ein Grenzgebiet totaler Koagulation gelangt das System in ein Gebiet der abnehmenden Niederschlagsmenge, für welches das Massenwirkungsgesetz nicht mehr gilt, da es sich nunmehr um ein kolloidales Gebilde handelt. Nun kann neuerdings ein Grenzgebiet zwischen diesem abnehmenden und einem durch Erwärmung oder Elektrolytwirkung wieder zurückkehrenden Niederschlages, endlich ein Gebiet der Zunahme des derartig sich bildenden Gels unterschieden werden. Davon ausgehend stellt dieser Verfasser in einer sehr spekulativen Übersicht die Übergänge von Urstoff bis zum Protoplasma zusammen, in welcher den Kolloiden eine bestimmte Stellung zugewiesen wird.

Die erwähnten ammoniakalischen Lösungen von Zinkhydroxyd sollen hierin gewissermaßen Übergängen zwischen „Additionsverbindungen" und kolloidalen Hydrogelen entsprechen.

Es ergibt sich hier auch Gelegenheit, auf einen Versuch hinzuweisen, den A. Müller[2] angegeben hat. Glyzerin besitzt die Fähigkeit, in verschiedenem Maße Metallhydroxyde zu lösen, in besonders großen Mengen löst es z. B. frisch gebildetes Cerohydroxyd. Derartige Lösungen werden nun bei Verdünnung mit Wasser hydrolytisch gespalten, wobei sie sich ganz graduell trüben und schließlich das Gel ausfallen lassen. Die Trübung der zunächst völlig klaren Lösung vollzieht sich um so rascher, je stärker das Gemenge vorher verdünnt wurde.

Wie nun W. Biltz[3] bei ultramikroskopischer Beobachtungen derartiger verdünnter Cerhydroxyd-Glyzerinlösungen fand, erfolgt hierin die Abscheidung des Cerhydroxyds durchaus kontinuierlich; anfänglich sind ultramikroskopisch nur ganz wenige Einzelteilchen sichtbar, im Verlaufe der zunehmenden mikroskopischen Trübung nimmt jedoch die Zahl der Teilchen ungemein zu.

Es vollzieht sich also hierbei, makroskopisch sichtbar und ultramikroskopisch besonders deutlich verfolgbar ein gradueller Übergang von wahren Lösungen zu kolloidalen Solen und schließlich zu kolloidalen Gelen.

Es mag schließlich darauf hingewiesen werden, daß die Vorstellung des kontinuierlichen Zusammenhanges von kolloidalen und wahren Lösungen mit den meisten Theorien der Kolloide gut zu vereinbaren ist.

C. A. Lobry de Bruyn[4] führte aus, daß Lösungen von Stoffen mit bedeutenden Molekulargrößen unter Umständen ähnliche Eigenschaften äußern können, wie typische kolloidale Sole. Wenn letztere z. B. infolge des Vorhandenseins heterogener Anteile einfallendes Licht seitlich zerstreuen und polarisieren, so vermögen oftmals auch die ersteren infolge der relativ hohen Molekulargröße des gelösten Stoffes eine ähnliche Wirkung hervorzubringen. Es

[1] Z. f. Elektr. **12.** 209—218 1906. — [2] Z. anorg. Ch. **43.** 310—325. 1905. — [3] Nachr. k. Ges. d. Wiss. zu Göttingen. 1906. Heft 2. 1—16. — [4] Rec. des Trav. chim. Pays-Bas. **19.** 251—58. 1900.

kann nämlich in derartigen wahren Lösungen durch die großen Moleküle des betreffenden gelösten Stoffes ebenfalls eine Art diffuser Lichtzerstreuung hervorgerufen werden, welche derartige Gebilde in ihren optischen Eigenschaften sehr den kolloidalen Lösungen nähert.

G. QUINCKEs Theorie (p. 156) läßt ohne weiteres einen graduellen Übergang der wahren und kolloidalen Lösungen zu, denn je weniger sich A und B in bezug auf Dichtigkeit, Lichtbrechungsvermögen und Viskosität unterscheiden und je kleiner die Teilchen von A sind — um so ähnlicher wird die kolloidale Lösung einer gewöhnlichen wahren Lösung.

Auch DONNANs Theorie trägt der Existenz derartiger Übergänge aufs beste Rechnung (p. 181).

In ausführlicher Weise konnte endlich R. ZSIGMONDY[1] zeigen, daß speziell Goldlösungen Einzelteilchen der verschiedensten Größenordnungen enthalten (vgl. p. 25); von Zerteilungen mit Teilchen von etwa 60 $\mu\mu$, welche verhältnismäßig rasch absetzen bis zu Lösungen mit Teilchen, die kleiner sind als 6 $\mu\mu$, konnten zahlreiche Zwischenglieder beobachtet werden. Die Größe der zuletzt erwähnten Goldteilchen liegt den Dimensionen der Kristalloidmoleküle sehr nahe, so daß hierdurch das Bestehen eines idealen Grenzfalles einer kolloidalen Lösung, welche nicht größere Diskontinuität aufweist, als eine kristalloide Lösung, in den Bereich der Möglichkeit gerückt ist.

---

[1] „Zur Erkenntnis der Kolloide." p. 124, 143. — „Über Kolloidchemie." Leipzig. 1907. p. 10, 17.

Namenregister.

Sachregister.

Abkürzungen: Hsl. = Hydrosol; Hgl. = Hydrogel; Lsg. = Lösung; Koll. = Kolloid, kolloidal; Herst. = Herstellung. — Verdoppelung des letzten Konsonanten bedeutet Mehrzahl des betr. Wortes, z. B. Hgll. = Hydrogele usw.


WELLCOME
LIBRARY
INSTITUTE